Neue quantitative Bestimmungen des Eigehaltes in Nudeln und der Milch in Milchbrötchen mit Hilfe eines Leitfähigkeitsabfalls sowie damit im Zusammenhang stehende Untersuchungen über Milchschokolade

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
DER JOHANN WOLFGANG GOETHE-UNIVERSITÄT
ZU FRANKFURT AM MAIN

vorgelegt von

Max Daudert
aus Hindenburg (Ostpreußen)

Frankfurt a. M.

1937

Dissertationsdruckerei F. W. Kalbfleisch, Gelnhausen.

Referent: Dr. phil. habil. R. Strohecker.

Korreferent: Professor Dr. H. Dieterle.

Tag der mündlichen Prüfung : 19. April 1937.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen Eltern
in Dankbarkeit!

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

A. Wesen und Bedeutung des Leitfähigkeitsabfalls in der Lebensmittelchemie 5
I. Vorarbeiten von R. Strohecker 5
II. Methodik 5
a) Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit . . . 5
b) Definition und theoretische Grundlagen des Leitfähigkeitsabfalls 7
c) Praktische Bestimmung des Leitfähigkeitsabfalls . . 8
B. Anwendung der Messung eines Leitfähigkeitsabfalls auf weitere Lebensmittel 9
I. Bestimmung des Eigehaltes in Nudeln mit Hilfe eines Leitfähigkeitsabfalls 9
a) Bisherige Methoden zur Bestimmung des Eigehaltes . 9
b) Ausarbeitung neuer Verfahren 11
α) Versuche in wässrig-salzsaurem Medium . . 11
β) Versuche in alkoholisch-salzsaurem Medium . . 20
γ) Verhalten der Lecithinnudeln in alkoholischer Lösung gegenüber dem Leitfähigkeitsabfall . . . 26
c) Teilergebnisse 27
II. Bestimmung des Milchgehaltes in Milchbrötchen mit Hilfe eines Leitfähigkeitsabfalls 28
a) Bisherige Methoden zur Bestimmung des Milchgehaltes in Milchgebäck 28
b) Ausarbeitung neuer Verfahren 29
α) Versuche in salzsaurem Medium 30
β) Natriumoxalatmethode 37
c) Teilergebnisse 41
C. Untersuchungen über Milchschokolade 42
Teilergebnisse 46
D. Zusammenfassung der Ergebnisse 47

A. Wesen und Bedeutung des Leitfähigeitsabfalls in der Lebensmittelchemie.

I. Vorarbeiten von R. Strohecker.

Die spezifische Leitfähigkeit kann in verschiedener Form in der analytischen Chemie Verwendung finden, einmal als spezifische Leitfähigkeit an sich, wie sie bei der Milchuntersuchung zur Ermittelung kranker Milch herangezogen wird oder auch in Form der Leitfähigkeitstitration, bei der die Umsetzungen der reagierenden Substanzen mit Hilfe der Leitfähigkeit anhand von Kurven verfolgt werden. Neuerdings haben P. Hirsch und weiterhin R. Strohecker die Leitfähigkeit in anderer Form verwandt, indem sie den Begriff des Leitfähigkeitsabfalls einführten.

Durch R. Strohecker hat der Leitfähigkeitsabfall Eingang in die Lebensmittelchemie gefunden. Der Autor berichtet über seine Ergebnisse mit Hilfe der spezifischen Leitfähigkeit als solcher erstmalig in seiner Arbeit „Die Bedeutung der spezifischen Leitfähigkeit für die Beurteilung der Milch" (1). Die spezifische Leitfähigkeit stellt hierbei in erster Linie einen Ausdruck für die in der Milch enthaltenen ionisierten Salze dar. Strohecker erkennt bereits, daß auch die Nichtelektrolyte, wie Eiweiß- und Milchzucker, einen gewissen Einfluß auf die Leitfähigkeit ausüben. Später teilt er mit, daß man mit Hilfe eines Leitfähigkeitsabfalls die durch die Säuerung der Milch gebildete Milchsäure bzw. die in der Milch enthaltenen milchsauren Salze quantitativ erfassen kann (2). Schließlich gelingt es ihm, durch den Leitfähigkeitsabfall die Bestimmung des Stickstoffsubstanzgehaltes der Milch zu ermöglichen. (3) Über das Wesen des Leitfähigkeitsabfalls werde ich an späterer Stelle berichten.

II. Methodik.

a) Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit.

Unter der spezifischen Leitfähigkeit einer Lösung versteht man den reziproken Wert des Widerstandes in einem Gefäß, dessen Elektroden 1 cm^2 Oberfläche besitzen und 1 cm voneinander entfernt sind, also $L = \frac{1}{W}$. Im allgemeinen stehen keine Leitfähigkeitsgefäße mit genau bekannter Elektrodengröße und

genau gemessenem Elektrodenabstand zur Verfügung. Man verfährt daher so, daß man in einem Leitfähigkeitsgefäß mit beliebigen, den Widerstandsverhältnissen der darin zu messenden Flüssigkeiten angepaßten Ausmessungen den Widerstand einer Lösung bestimmt, deren spezifische Leitfähigkeit bereits gut bekannt ist. Als solche Eichflüssigkeit dienen KCL-Lösungen. Für unsere Zwecke paßt am besten eine n/10 KCL-Lösung, deren spezifische Leitfähigkeit bei 18° C 0,01118 reziproke Ohm beträgt.

Die in unserem Gefäß gemessene Leitfähigkeit wird zu der spezifischen Leitfähigkeit in einem bestimmten von den Abmessungen des Gefäßes abhängigen Verhältnis stehen:

$$\frac{\text{Spez. Leitfähigkeit}_{KCL}}{\text{gem. Leitfähigkeit}_{KCL}} = C.$$

Die Größe C nennt man nach Kohlrausch die Widerstandskapazität des Gefäßes.

Da die gemessene $\text{Leitfähigkeit}_{KCL} = \frac{1}{W_{KCL}}$ ist, wobei W den gemessenen Widerstand der n/10 KCL-Lösung in unserem Gefäß bei 18° bedeutet, so ergibt sich in unserem Falle $C = 0{,}01118 \times W_{KCL}$.

Wir sehen, daß man bei allen Messungen in unserem Gefäß aus dem direkt gemessenen Widerstand W und der Größe C die spezifische Leitfähigkeit berechnen kann nach der Formel:

$$\text{Spezifische Leitfähigkeit} = \frac{C}{\text{gem. Widerstand}}.$$

Der Widerstand W wird nach der Weatstone'schen Brückenschaltung (Fig. 1) bestimmt. Man arbeitet, um Elektrolyse und dadurch hervorgerufene Polarisation möglichst zu vermeiden, mit Wechselstrom und benutzt als Instrument, das die Stromlosigkeit einer Leitung für Wechselstrom anzeigen soll, ein Telefon (T). X sei der zu messende Widerstand, dann ist X gleich $W \times \frac{AK}{BK}$. Der gemessene Widerstand des Elektrolyten ist gleich dem im Rheostaten gestöpselten Widerstand W mal dem Verhältnis der Längen $\frac{AK}{BK}$. Bezeichnet man AK mit a u. ist die Meßbrücke AB in 1000 Einheiten eingeteilt,

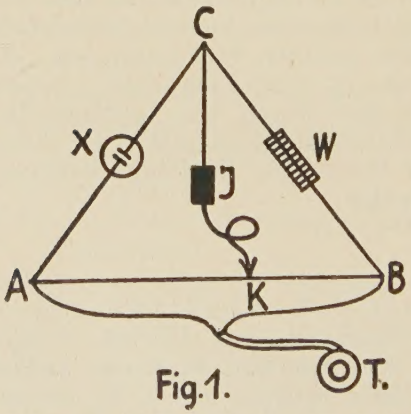


Fig. 1.

so ist der Widerstand $X = W \times \frac{a}{1000 - a}$ und die gesuchte spez. Leitfähigkeit $L = C \times \frac{1000 - a}{a \times W}$.

Man bestimmt a gewöhnlich mit Hilfe der Kohlrausch'schen Brücke, deren Mechanismus in Lehrbüchern nachzulesen ist. Als Leitfähigkeitsgefäß verwendet man für unsere Versuche zweckmäßig eine Tauchelektrode von etwa 15 ccm Rauminhalt, die wegen der Kapazitätsänderung vor Stoß und Schütteln sorgfältig zu schützen ist. Man sorge für ein gutes Tonminimum durch häufiges Platinieren der Elektrode. Das störende Geräusch des Induktoriums läßt sich nach Möglichkeit dadurch ausschalten, daß man in das unbenutzte Ohr ein sog. Antiphon setzt, welches aus einem passenden durchlochten Gummistopfen, in den ein Glasstäbchen eingeführt wird, einfach zu konstruieren ist.

b) Definition und theoretische Grundlagen des Leitfähigkeitsabfalls.

Mit dem Begriff Leitfähigkeitsabfall ist die Tatsache gemeint, daß z. B. eine verdünnte Salzsäure in Gegenwart von Eiweißstoffen eine niedrigere spez. Leitfähigkeit zeigt als ohne diese. Die spez. Leitfähigkeit der reinen Salzsäure erfährt einen Abfall, indem ein Teil der vorhandenen Säure abgefangen wird.

Die Eiweißstoffe sind amphotere Körper, d. h. sie sind in der Lage, in saurem Gebiet Säure, im alkalischen Gebiet Lauge zu binden. Über die Laugebindung haben J. Tillmans und P. Hirsch (4) ausführlich berichtet. Den Abfall gegen Lauge durch die Leitfähigkeitsanalyse zu ermitteln, ist indessen weniger für eine Methode geeignet, weil Lauge gewisse Schwierigkeiten bei der Messung verursacht, die hingegen bei einer verdünnten Salzsäure nicht in Erscheinung treten.

Der Abfall der Salzsäure durch die Stickstoffsubstanzen der Milch z. B. beruht nach R. Strohecker (3) einmal darauf, daß das Kaseinkalzium sich bei Zusatz von Salzsäure in Kalziumchlorid und weniger dissoziiertes Kasein umsetzt und daß dann weiterhin das Kasein von sich aus auch Salzsäure verbraucht. Die urprüngliche Leitfähigkeit, die ja von der vorhandenen HCL-Menge bestimmt wird, ist einmal dadurch herabgedrückt, daß durch die Umsetzung anstelle eines HCL-Moleküls ein weniger gut leitendes $CaCl_2$-Molekül getreten ist, dann aber auch dadurch, daß in Gegenwart des Salzsäureüberschusses das kaum dissoziierte Kasein seinerseits gleichfalls Salzsäure adsorbiert und damit auch das schnell wandernde H-Ion verschwinden läßt. Dadurch aber verarmt die Lösung erheblich an den sehr beweglichen Wasserstoffionen.

Bei der Ermittlung der durch die Säuerung der Milch gebildeten Milchsäure bzw. der in der Milch enthaltenen milchsauren Salze (2) kommt der Leitfähigkeitsabfall dadurch zustande, daß die zugesetzte Salzsäuremenge mit dem Kalziumlactat in folgender Weise reagiert: 2 HCL + Kalziumlactat = freie Milchsäure + $CaCl_2$. Durch den Salzsäureüberschuß ist die in Freiheit gesetzte Milchsäure praktisch als nicht dissoziiert zu bezeichnen, was Versuche von R. Strohecker ergeben haben. Das sehr gut leitende H-Ion in der Salzsäure ist durch das langsamer wandernde Ca-Ion ersetzt worden. Es muß somit, wenn man die Leitfähigkeitsbilanz der oberen Gleichung zieht, die spez. Leitfähigkeit der auf der rechten Seite der Gleichung stehenden Substanzen geringer sein als die der linksseitig stehenden Verbindungen. Die Leitfähigkeit einer der Milch zugesetzten Salzsäuremenge fällt somit durch die Gegenwart milchsaurer Salze ab. Die Gegenwart dieser Salze wirkt also genau so wie ein Laugezusatz. Ein Teil der vorhandenen Salzsäure wird eben abgefangen.

c) Praktische Bestimmung des Leitfähigkeitsabfalls.

Die praktische Ausführung der Bestimmung eines Leitfähigkeitsabfalls gestaltet sich allgemein wie folgt: Es wird z. B. zunächst die spez. Leitfähigkeit einer bestimmten Anzahl ccm Eiweißlösung allein, vermehrt jedoch um die Menge dopp. dest. Wasser, die gleich ist der Anzahl ccm Salzsäure, die in einem zweiten Versuch der Eiweißlösung zugesetzt wird, gemessen; sie sei L_I genannt. In dem zweiten Versuch wird die spez. Leitfähigkeit der Eiweißlösung zusätzlich der Anzahl ccm Salzsäure, gemessen und mit L_{II} benannt. In einem dritten Versuch wird schließlich die spez. Leitfähigkeit der Salzsäure allein gemessen, nachdem sie mit doppelt destilliertem Wasser auf dasselbe Gesamtvolumen verdünnt worden ist. Die Leitfähigkeit dieser Salzsäurelösung sei mit L_{III} benannt. An einem Beispiel erläutert ergibt sich folgendes Bild:

25 ccm Eiweißlösung + 20 ccm dopp. dest. Wasser = L_I
25 ccm Eiweißlösung + 20 ccm n/10 HCL = L_{II}
25 ccm dopp. dest. Wasser + 20 ccm n/10 HCL = L_{III}

Da die spez. Leitfähigkeit des dopp. dest. Wassers praktisch sehr klein ist — zur Herstellung der Eiweißlösung und der Salzsäure ist gleichfalls dopp. dest. Wasser zu verwenden — sollte unter den gewählten Konzentrationsverhältnissen die ermittelte spez. Leitfähigkeit L_{II} der Summe der Leitfähigkeiten L_I und L_{III} gleich sein. Wir haben aber oben auseinandergesetzt, daß

durch die Gegenwart der Stickstoffsubstanzen Salzsäure abgefangen wird und somit ergibt sich $L_{II} < (L_I + L_{III})$. Diese Differenz bildet den Abfall L_A. Es ist somit: Leitfähigkeit der mit Wasser verdünnten Eiweißlösung + Leitfähigkeit der mit Wasser verdünnten Salzsäure — Leitfähigkeit der mit Salzsäure verdünnten Eiweißlösung = Leitfähigkeitsabfall; formelmäßig: $(L_I + L_{III}) - L_{II} = L_A$. Dieser Abfall ist umso größer, je größer der Eiweißgehalt ist.

Durch diese Versuchsanordnung wurden, was besonders wichtig ist, die in der zu messenden Eiweißlösung vorliegenden starken Elektrolyte ausgeschaltet, eben deshalb, weil die spez. Leitfähigkeit sowohl in der mit Wasser, wie auch in der mit Salzsäure versetzten Lösung gemessen wird. Anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn Salze schwacher Säuren und starker Basen vorliegen. Bei derartigen Stoffen wird ein Leitfähigkeitsabfall auftreten, der nach den obigen Erläuterungen genau so groß ist, wie wenn die in dem Salz enthaltene Lauge allein verwendet worden wäre.

B. Anwendung der Messung eines Leitfähigkeitsabfalls auf weitere Lebensmittel.

I. Bestimmung des Eigehaltes in Nudeln mit Hilfe eines Leitfähigkeitsabfalls.

a) Bisherige Methoden zur Bestimmung des Eigehaltes.

Die bisherigen Bestimmungen zur Ermittlung des Eigehaltes in Teigwaren gingen von dem Gedanken aus, einen dem Ei spezifischen Stoff aus dem eihaltigen Erzeugnis zu isolieren und diesen quantitativ zu erfassen. In der Arbeit „Neue quantitative Bestimmung von Cholesterin und Lecithin und ihre Anwendung in der Lebensmittelchemie, insbesondere zur Beurteilung eihaltiger Erzeugnisse“ geben J. Tillmans, H. Riffart und A. Kühn (5) eine kurze Zusammenstellung der zahlreichen mühevollen Versuche, eine brauchbare Methode zu finden.

Die meisten dieser Methoden fußen auf der Bestimmung der Lecithinphosphorsäure des Eies. A. Juckenack (6) erkannte, daß zur Lösung der gesamten Lecithinphosphorsäure des Eies bzw. Eigelbs eine Extraktion mit Äther nicht ausreiche. Eine Erfassung in wässrigem Medium ist wegen der im Mehl vorliegenden Phosphate von vornherein nicht anwendbar. Es sind nämlich nur 58,1% äther-löslich, während der Rest als Lecithalbumin gebun-

den erst durch heißen Alkohol unter Koagulation des Eiweißes abgespalten wird. Die von ihm aufgestellte Eigehaltstabelle ist auch heute noch die Grundlage für die Beurteilung der Eierteigwaren. Durch Ermittlung des Aschen- und des Gesamt-Phosphorsäuregehaltes sowie der Stickstoffsubstanz glaubte Juckenack weiter zu einer Unterscheidung zwischen Ganzeiware und Eigelbfabrikat gelangen zu können.

Nach Juckenack sind eine Reihe von Abänderungsvorschlägen gemacht und Methoden aufgestellt worden, die vor allem eine Verkürzung und Vereinfachung des alten Verfahrens anstrebten. Von diesen ist die Strychnin-Molybdän-Methode nach J. Tillmans, H. Riffart und A. Kühn (5) relativ rasch auszuführen. Nach den Angaben der Autoren kann man sie an einem Tag erledigen. Wegen der Größe des Strychnin-Molybdän-Phosphorsäurekomplexes und des sich daraus ergebenden Faktors 39 ergibt die Bestimmung verhältnismäßig genaue Werte. Wert ist vor allem auf die absolute Reinheit der Reagenzien zu legen. Die Autoren haben weiterhin die Frage des Rückganges der Lecithinphosphorsäure beim Lagern zu klären versucht und sind zu dem Ergebnis gekommen, daß in selbstbereiteter Teigware nach einjährigem Lagern eine wesentliche Abnahme erfolgt, die hingegen bei Handelswaren nicht zu beobachten war. Als Ursache des Rückgangs wird die Tätigkeit von Bakterien, begünstigt durch Wärme und hohen Wassergehalt, angesehen.

In weit geringerem Maße ist das Cholesterin der Zersetzung unterlegen, das demzufolge sehr wohl geeignet erscheint, als Grundlage für eine sichere Beurteilung der Größe des Eizusatzes zu dienen. Im hiesigen Institut haben J. Tillmans, H. Riffart und A. Kühn (5) einerseits und H. Riffart und H. Keller (7) andererseits quantitative Methoden zur Eigehaltsbestimmung in Teigwaren geschaffen, die auf der Bestimmung des Cholesterins fußen. Das erste Verfahren, dessen Fehlergrenze später durch Versuche von Yusada (8) verbessert werden konnte, erfaßt das Cholesterin als Digitonid. Dieses Digitonid wird mit Chrom-Schwefelsäure oxydiert und der hierzu notwendige Verbrauch an Chrom-Schwefelsäure ermittelt. Das kombinierte Verfahren liefert unter genauester Einhaltung der Arbeitsvorschrift zufriedenstellende Ergebnisse. So einfach die Methode an sich ist, so weist sie doch eine große Empfindlichkeit auf, da die geringste Spur organischer Substanz in den Gefäßen und Reagenzien gleichfalls von Chrom-Schwefelsäure oxydiert wird, wodurch zu hohe Cholesteringehalte vorgetäuscht werden. Das Verfahren hat, was die Zeitdauer der Ausführung anbelangt,

gegenüber der Lecithinphosphorsäuremethode keinen wesentlichen Vorzug.

Das Bestreben von H. Riffart, eine einfache und möglichst zeitsparende Untersuchungsmethode zur Eibestimmung in Teigwaren zu schaffen, gelingt endlich in der Bestimmung des Cholesteringehaltes mit dem Stufenphotometer nach Zeiß (7). Durch die Einführung des spektrophotometrischen Prinzips werden die erheblichen Schwierigkeiten der einfachen Colometrie überwunden. Eine Beschreibung der Apparatur findet sich in dem Handbuch der Lebensmittelchemie von Bömer, Juckenack und Tillmans (Bd. II, S. 411). Diese Methode hat den Nachteil, daß zunächst sechs Stunden mit Äther extrahiert werden muß. Die weitere Behandlung führt allerdings schnell und einfach zum Ziel. Auch der weniger Geschulte wird bei genauer Einhaltung der Vorschrift noch innerhalb der gestatteten Fehlergrenze ($^1/_4$ Ei) den Eigehalt ablesen können.

Einen wesentlichen Nachteil aber besitzen alle diese Methoden. Überall da, wo Sojamehl bzw. Sojalecithin verwendet wird, werden sie einen Mehrgehalt an Ei ergeben müssen, da auch Lecithin bzw. Sojalecithin erhebliche Phosphatid- und Steringehalte aufweisen. Was die colorimetrische Methode Riffart-Keller (7) anlangt, so geben die im Sojalecithin enthaltenen Phytosterine bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure gleichfalls den Farbton, den das Cholesterin des Eies hervorruft, wodurch ein Mehrgehalt an Ei vorgetäuscht wird.

b) Ausarbeitung neuer Verfahren.

α) Versuche in wäßrig-salzsaurem Medium.

Es war daher notwendig, eine Methode auszuarbeiten, die vor allem diese letzten Schwierigkeiten beseitigen und, wenn möglich, die bestehenden Verfahren an Kürze und Einfachheit überbieten könnte. Die von uns gefundene Methode, deren Ermittlung ein Ziel dieser Arbeit war, bemüht sich, die Nachteile jener Methoden nach Möglichkeit auszuschalten. Gegenüber den bisherigen Verfahren zur Ermittlung des Eigehaltes in Teigwaren beschreitet sie einen völlig neuen Weg und läßt sich von einem für dieses Gebiet gänzlich neuen Gedanken leiten, nämlich der Ermittlung des oben definierten Leitfähigkeitsabfalls. Die Messungen wurden vorgenommen einmal in einer wäßrig-salzsauren, das andere Mal in einer alkoholisch-salzsauren Ausschüttelung der betreffenden Teigware. Dabei habe ich wie folgt verfahren:

10 g möglichst feinen Nudelmehles — ein Durchsieben ist hierbei nicht notwendig — wurden direkt im Zentrifugenrohr

mit 75 ccm dopp. destilliertem Wasser 5 Minuten geschüttelt, anschließend etwa 2 bis 3 Minuten zentrifugiert und durch Watte filtriert. Zu 25 ccm des Filtrates wurden einmal 25 ccm Wasser, ein anderes Mal 20 ccm Wasser und 5 ccm n/5 Salzsäure gegeben und in beiden Lösungen bei 18° C die spez. Leitfähigkeit gemessen. Zuletzt wurde die spez. Leitfähigkeit der wässrig-salzsauren Lösung: 25 ccm Wasser + 20 ccm Wasser + 5 ccm n/5 Salzsäure ermittelt, die, einmal genau bestimmt, gilt, so lange dieselbe Salzsäure und dasselbe Wasser verwendet werden. Die Leitfähigkeit dieser Salzsäure (L_{III}) ergab sich zu $73{,}67 \times 10^{-4}$. Der Leitfähigkeitsabfall wurde jeweils aus der oben erwähnten Gleichung: $(L_I + L_{III}) - L_{II} = L_A$ ermittelt.

Was die Messungen angeht, so war vor allem auf die genaueste Einhaltung der Temperatur, in unserem Falle 18° C, zu achten, da die Leitfähigkeit gegen Temperaturschwankungen sehr empfindlich ist. Durch Eintauchen des Meßgefäßes in kaltes Leitungswasser konnte ich die Temperatur gut einstellen, so daß die Anwendung eines Thermostaten nicht unbedingt notwendig wurde. Meine Methode sollte bei verhältnismäßiger Genauigkeit einfach auszuführen sein. Die Methode einer Eibestimmung in Teigwaren wird stets mit einer Fehlergrenze von $^1/_4$ Ei auf 500 g Mehl zu rechnen haben.

Die oben angeführte Methode der direkten Schüttlung mit Wasser wurde mehrfach an Nudeln des Handels ausgeführt und folgende Abfälle erhalten.

Tabelle 1. $L_{III} = 73{,}67 \times 10^{-4}$.

Bezeichnung	$L_I \times 10^{-4}$	$L_{II} \times 10^{-4}$	$L_A \times 10^{-4}$
Eierware:			
Eiernudeln, Haller Hausmarke	3,05	63,9	12,82
Eiernudeln	3,61	66,18	11,10
Eier-Hartgrießnudeln	4,05	62,36	14,30
Eiernudeln, Schram's Ei-Ei	4,07	59,15	18,59
Eiersuppennudeln, Schram's	8,72	65,9	16,49
Wasserware:			
Grießschnittnudeln	3,11	63,91	12,77
Gemüsenudeln	3,08	67,36	9,39
Grießfadennudeln	3,45	66,50	10,62

Die Tabelle zeigt, daß die gefundenen Abfallswerte der Ei- und Wasserware ineinander übergehen, so daß eine Unterscheidung auf diesem Wege nicht in allen Fällen möglich war. Der Grund hierfür lag wohl darin, daß durch die wässrige Ausschüttelung zu wenig N-Substanz des Eies erfaßt wurde. Ich habe daher die gemahlenen Nudeln direkt mit einer verdünnten Salzsäure geschüttelt, und zwar wurde folgendermaßen verfahren:

Je 10 g Nudeln wurden einerseits mit 90 ccm Wasser, andererseits mit 75 ccm Wasser und 15 ccm n/5 Salzsäure 5 Minuten geschüttelt und 2—3 Minuten zentrifugiert. 60 ccm des ersten Zentrifugates wurden mit 40 ccm dopp. dest. Wasser verdünnt, die spez. Leitfähigkeit der Lösung gemessen und diese mit L_I benannt. Ebenso wurde mit dem zweiten Zentrifugat verfahren und die spez. Leitfähigkeit L_{II} bestimmt. Schließlich wurden zur Ermittlung des Leitfähigkeitswertes L_{III} zu 60 ccm der Salzsäurekonzentration (75 ccm Wasser und 15 ccm n/5 Salzsäure) gleichfalls 40 ccm dopp. destill. Wasser gegeben und die spez. Leitfähigkeit bestimmt. Es ist hierbei zu bemerken, daß durch diesen Verdünnungsgrad dieselben Verhältnisse Wasser : Salzsäure vorlagen, wie sie in dem ersten Versuch durch die Behandlung des wässrigen Filtrates herbeigeführt worden waren.

Nach diesem Verfahren wurden an Nudeln des Handels recht gute Abfallsunterschiede zwischen Ei- und Wasserware erzielt. Zur Prüfung der Methode stellte ich Nudeln mit genau bekannten Eigehalten her. Damit war ich in der Lage, Standardwerte festzustellen. Unter größter Sorgfalt wurden Nudeln mit folgenden Gehalten an Ei hergestellt :

1 Ganzei auf 500 g Mehl,	1 Eigelb auf 500 g Mehl,
2 „ „ 500 g „ ,	2 „ „ 500 g „ ,
3 „ „ 500 g „ ,	3 „ „ 500 g „ .

Es wurde hierzu ein Weizenmehl Type 405, Marke Bäckerblume, verwandt. Der Zusatz von Ei bzw. Eigelb erfolgte in aliquoten Teilen. Die Ergebnisse der Messungen nach dem oben angegebenen Verfahren sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 2.

Eizusatz auf 500 g Mehl	Wasser %	wasserlösl. Stoffe %	p_H des Filtrates: 10 g Mehl + 90 ccm Wasser	Verbr. ccm n/10 $AgNO_3$ f. 10 ccm Filtrat (10 + 90)	L_A, ber. a. d. Trock. Subst. $\times 10^{-4}$
1 Ganzei	10,1	6,6	6,1		25,78
		7,0	6,2	0,6	26,22
2 „	8,7	7,5	6,4	0,5	29,54
		7,7			29,52
3 „	10,0	8,0	6,5	0,6	33,09
		8,1			32,87
1 Eigelb	8,8	6,2	6,0	0,4	24,71
		6,4	5,85		24,94
2 „	9,63	6,1	6,11	0,6	25,43
		6,2			25,77
2 „	9,63	6,1	6,11	1,0	25,51
				1,2	25,87
3 „	10,1	6,1	6,08	0,75	26,34
		6,7	6,1		26,5
Wasserware	10,9	6,15	5,8	0,55	22,27
					22,43
Ausgangsmehl	10,2	4,5	5,8	0,15	22,2
					22,25

Zur besseren Übersicht habe ich nachstehend den Durchschnittswert für den Leitfähigkeitsabfall bei verschiedenem Eigehalt gegenübergestellt.

	L_A im Mittel $\times 10^{-4}$
Wasserware:	22,5
1 Ganzei auf 500 g Mehl	26,0
2 „ „ 500 g „	29,53
3 „ „ 500 g „	32,98
1 Eigelb auf 500 g Mehl	24,83
2 „ „ 500 g „	25,60
3 „ „ 500 g „	26,42

Sämtliche in der Tabelle angeführten Werte für die wasserlöslichen Stoffe und die Leitfähigkeitsabfälle sind auf die Trockensubstanz bezogen. Außerdem sind die p_H-Stufen der wässrigen Filtrate (10 g Mehl + 90 ccm Wasser) angegeben. Auch sie sind auf die Trockensubstanz berechnet. Die Messungen wurden aus-

geführt mit dem p_H-Meßapparat nach G. Röder. Ferner sind noch die Halogengehalte des wässrigen Filtrates bestimmt worden, und zwar bedeuten die in der Tabelle angeführten Werte jeweils die Anzahl der für je 10 ccm der Filtrate verbrauchten ccm n/10 $AgNO_3$. Ich führte diese Messungen aus, um die Frage klären zu können, ob und in welchem Maße der Leitfähigkeitsabfall durch den in den Nudeln vorliegenden Halogengehalt beeinflußt wurde. Dabei habe ich in dem Filtrat der Nudeln (2 Eigelb auf 500 g Mehl) den Gehalt an Halogen durch Kochsalzzugabe erhöht, sodaß, wie die Tabelle zeigt, statt 0,6 ccm Verbrauch an n/10 $AgNO_3$ einmal 1 ccm, das andere Mal 1,2 ccm n/10 $AgNO_3$ für je 10 ccm Filtrat gefunden wurden.

Ehe ich zur eingehenden Besprechung der Tabelle komme, werde ich zunächst noch die Untersuchungen bringen, die ich an Proben, die dem Handel entnommen wurden, ausgeführt habe. Dabei sind aus den ermittelten Leitfähigkeitsabfällen die Eigehalte nach den Normwerten der Tabelle 2 errechnet worden. Außerdem wurden weiter die Eiwerte nach der colorimetrischen Cholesterinmethode H. Riffart und H. Keller (7) ermittelt und zum Vergleich gegenübergestellt. Bei diesem Verfahren ist eine sechsstündige Extraktion mit Äther im Soxhlet notwendig. Auch aus diesen Ätherextrakten sind die Eigehalte nach A. Juckenack (9) ermittelt und gleichfalls wiedergegeben. Tabelle 3 ergibt somit folgendes Bild : Siehe Seite 16 und 17.

Die Annahme, daß die Wasserstoffionenkonzentration für die Unterscheidung zwischen Wasser- und Eiware als Kriterium mit herangezogen werden könnte, hat sich nach den vorstehenden Tabellen (2 und 3) nicht bestätigt. Die p_H-Stufen liegen für Eiware höher als bei Wasserware, da das Ei infolge seines Phosphat- und Eiweißgehaltes einen nach der alkalischen Seite verschobenen Puffer darstellt.

Was nun die Halogengehalte angeht, so bleibt auch in den Fällen, die einen besonders hohen Verbrauch von n/10 $AgNO_3$-Lösung aufweisen, der Abfall in normalem Rahmen. Aus Tab. 2 ist zu ersehen, daß durch Erhöhung des Halogengehaltes durch Kochsalzzugabe der Abfall nicht verändert wurde. Es ist somit kein Einfluß der Halogene auf die Salzsäure bei den vorliegenden, der Praxis entsprechenden schwachen Konzentrationen festzustellen. Liegt allgemein ein hoher Salzgehalt vor, so ergibt die spezifische Leitfähigkeit L_I einen entsprechend hohen Wert, der aber ebenso erhöht in L_{II} erscheint, sofern zwischen Salzgehalt und Salzsäurezusatz keine Reaktion eintritt, was ja bei Kochsalz und verdünnter Salzsäure tatsächlich auch nicht der Fall ist.

Tabelle 3.

Nr.	Bezeichnung	Wasser %	wasserlösl. Stoffe %	p_H des Filtrates (10+90)	Verbr. ccm n/10 $AgNO_3$ für 10 ccm Filtr. (10+90)
	Eiernudeln:				
1	Hallers Brillant	10,6	7,1	5,78	0,2
2	Schrams Volksliebling	11,5	8,3	5,7	0,22
3	Eiernudeln	11,7	6,1	5,71	0,22
4	Haller Hausmarke	10,6	13,4	5,8	0,2
5	Eiernudeln	11,6	6,5	6,01	0,2
6	Schram's Ei-Ei	11,4	12,8	5,9	0,2
7	Haller Hausmarke	10,9	7,6	5,76	0,2
8	Schrams Ei-Ei Suppennudeln	10,8	7,9	5,8	0,8
9	Wetterhahn	10,6	8,0	5,9	0,2
	Wasserware:				
10	Grießschnittnudeln	11,8	11,8 11,9	5,41	0,15
11	Grießfadennudeln	12,0	7,4 7,9	5,6	1,1
12	Grießschnittnudeln	11,7	12,9	5,0	0,2
13	Gemüsenudeln	11,1	7,2	5,2	0,2
14	Grießsuppenteignudeln	11,1	6,2	5,4	0,2
15	Grießfadennudeln	11,7	6,3	5,4	0,2
16	Grießsuppennudeln	9,8	11,2	5,5	0,2

Tabelle 3.

L_A, ber. auf die Tr.Subst. $\times 10^{-4}$	entspr. Eigehalt auf 50 g Mehl	Cholesterin i/100 g Tr.Subst. n. Riffart-Keller mg	entspr. Eigeh. a/500 g Mehl	Äth. Extr. i/100 g Tr.Subst. g	entspr. Eigeh. n. Juckenack
31,86 32,17	**2,6**	111,9	**2,45**	3,03	**2,8**
29,71 30,30	**2,2**	90,85	**1,94**	2,63	**2,2**
28,19 28,62	**1,7**	72,86	**1,5**	1,74	**1,2**
30,12 20,57	**2,1**	94,4	**2,03**	2,8	**2,5**
30,08 30,40	**2,2**	99,4	**2,15**	2,2	**1,8**
29,95 30,25	**2,2**	102,3	**2,2**	2,54	**2,1**
31,83 32,00	**2,7**	114,0	**2,5**	2,3	**1,9**
32,82 32,72	**2,9**	121,2	**2,7**	2,98	**2,7**
34,10 34,14	**3,3**	132,1	**3,0**	3,04	**2,8**
22,21 22,47	**0**	—	—	—	—
22,02 21,97	**0**	—	—	—	—
24,27 23,95	**0**	—	—	—	—
22,94 22,83	**0**	—	—	—	—
22,45 22,62	**0**	—	—	—	—
23,25 23,75	**0**	—	—	—	—
25,60 25,43	**0,85**	—	—	—	—

Da durch den Eizusatz wasserlösliche Eiweißstoffe in die Nudeln gelangen, war es denkbar, daß die leicht zu bestimmenden wasserlöslichen Stoffe der Nudeln Anhaltspunkte für eine Beurteilung des Eigehaltes abgeben könnten. Wie die Tabellen 2 und 3 zeigen, läßt sich nach meinen Feststellungen aus den Gehalten an wasserlöslicher Trockensubstanz weder darüber ein Schluß ziehen, ob Eiware vorliegt oder Wasserware, viel weniger noch, ob Eigelb oder Ganzei verwendet worden ist. Aus den Werten für die wasserlösliche Trockensubstanz lassen sich Regelmäßigkeiten für Ei- und Wasserware nicht ableiten.

Wie aus Tabelle 2 zu ersehen ist, fand ich zwar bei Teigwaren, die aus demselben Mehl hergestellt waren, mit zunehmendem Eigehalt bei Ganzeiware einen gleichfalls zunehmenden Gehalt an wasserlöslichen Stoffen. Bei Dotterware dagegen waren die Gehalte an wasserlöslichen Stoffen unabhängig vom Eigehalt, wenn sie auch etwas höher lagen als die ursprünglichen wasserlöslichen Stoffe des Mehles. Auffallend ist, daß die wasserlöslichen Stoffe des reinen Mehles geringer sind als die der daraus bereiteten Wasserware, ein Zeichen, daß bei dem Herstellungsprozeß geringe Mengen wasserlöslicher Stoffe gebildet wurden. Allein in Fabrikaten des Handels (Tab. 3) spielen offenbar noch andere, uns unbekannte Faktoren eine Rolle, denn ich fand bei Wasserware Werte für die wasserlöslichen Stoffe, die teils höher lagen als die von Eiware, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, daß die wasserlöslichen Stoffe des Weizenmehles je nach den Mehlsorten großen Schwankungen unterworfen sind.

Was die praktische Ermittlung des Leitfähigkeitsabfalls angeht, so habe ich die Zeit des Ausschüttelns der gemahlenen Nudeln mit Wasser und Salzsäure (vergl. S. 13) an drei Proben von 5 Minuten auf 1 Stunde erhöht. Dabei konnte ich feststellen, daß die Abfälle für beide Zeiten als praktisch gleich anzusprechen sind, woraus hervorgeht, daß die Zeit der Schüttelung von 5 Minuten ausreicht. Zu der Genauigkeit der Ablesung auf der Meßbrücke ist zu sagen, daß nach meiner Erfahrung auf $\pm$ 1 Teilstrich der Skala abgelesen werden konnte. Diese Genauigkeit ist relativ groß. Sie entspricht etwa einem Leitfähigkeitsabfall von $\pm 0{,}2 \times 10^{-4}$.

Den von mir ermittelten Abfällen, berechnet auf die Trockensubstanz, stehen in Tab. 3 die Cholesterinwerte der kolorimetri-

schen Methode H. Riffart und H. Keller (7) gegenüber. Es zeigt sich, daß die nach beiden Methoden gefundenen Werte recht gut untereinander übereinstimmen. Keine hinreichende Uebereinstimmung zeigen die Eigehalte, die sich nach A. Juckenack (9) aus den Aetherextrakten ergeben. Somit darf der Bestimmung des Aetherextraktes allein zur Beurteilung nur geringe Bedeutung zugemessen werden. Zu demselben Ergebnis gelangten H. Riffart und H. Keller (7).

Die Leitfähigkeitsabfälle der Wasserwaren schwankten zwischen 21,97 und 24,27. Der abnorm hohe Abfall der Wasserware Nr. 16 tritt sowohl im wäßrigen Medium wie auch, wie ich später zeigen werde, in alkoholischer Lösung auf. Es ist nicht ausgeschlossen, daß hier trotz der Bezeichnung Griessuppennudeln ein geringer Eizusatz erfolgt ist.

Der Wert des Abfalls für die selbst hergestellte Wasserware in Tab. 2 fällt zusammen mit dem Mittelwert der Wasserwaren des Handels (Tab. 3). Wie die Tabelle 2 zeigt, erhöht sich dieser Wert durch Zusatz eines Ganzeies im Abfall durchschnittlich um $3{,}5 \times 10^{-4}$ und steigt weiterhin proportional dem zugefügten Eigehalt an für 2 Ganzei um etwa $7{,}0 \times 10^{-4}$, für 3 Ganzei um etwa $10{,}5 \times 10^{-4}$. Ich gelangte zu dem Ergebnis, daß die ermittelten Werte der Eiwaren des Handels im Durchschnitt mit den Werten der selbst hergestellten Ganzeinudeln sehr wohl übereinstimmen.

Was nun die Eigelbware angeht, so sind hier die Differenzen der Abfälle zwischen den Nudeln, die eins, zwei und drei Eigelb enthalten, nur recht gering. Der Abfallswert erhöht sich pro Dotter durchschnittlich um $0{,}8 \times 10^{-4}$ gegenüber $3{,}5 \times 10^{-4}$ für ein Ganzei, sodaß diese Methode zum Nachweis der Größe des Eizusatzes bei vorliegender Eigelbware des Handels einen zu geringen Eigehalt ergeben würde.

Aus dem Vergleich der erhaltenen Leitfähigkeitsabfälle bei Ganzei- und Dotterware (Tab. 2) ist zu schließen, daß die Leitfähigkeitsabfälle der Ganzeiware vermutlich lediglich durch die wasserlöslichen Proteine bedingt waren, da bei Dotterware ja nur geringe Unterschiede in dem Abfall erhalten wurden. Ich versuchte daher, durch andere Lösungsmittel auch die wasserunlöslichen Eiweißstoffe, vor allem die Globuline zu erfassen, somit eine Methode zu geben, die auch für Dotterware volle Geltung besitzt. Ein Versuch, die Globuline mit einer 10%igen Ammoniumsulfatlösung zu erfassen, führte jedoch zu sehr geringen Differenzen im Abfall. Eine konzentrierte Lösung wiederum besaß wegen des

hohen $(NH_4)_2SO_4$-Gehaltes eine zu große absolute spez. Leitfähigkeit und gab somit viel zu ungenaue Werte.

β) Versuche in alkoholisch-salzsaurem Medium.

Ich versuchte des weiteren, ob durch Verwendung von alkoholischen Lösungen bessere Leitfähigkeitsabfälle erzielt werden könnten. Je 10 g Nudelmehl versetzte ich einmal mit 75 ccm 70 vol.%igem Alkohol und 15 ccm Wasser, schüttelte 5 Minuten, zentrifugierte 2 bis 3 Minuten und filtrierte durch Watte. Das andere Mal versetzte ich mit 75 ccm 70 vol.%igem Alkohol und 15 ccm n/5 Salzsäure und verfuhr ebenso. Die erhaltenen Filtrate I und II wurden analog der Versuchsanordnung des Verfahrens in wässrigem Medium (vergl. S. 13) mit doppelt destilliertem Wasser verdünnt und die spez. Leitfähigkeiten bestimmt. Darauf wurde die spez. Leitfähigkeit der alkoholischen Salzsäure (75 ccm 70 vol.%iger Alkohol und 15 ccm n/5 Salzsäure) nach entsprechender Verdünnung gemessen und schließlich der Leitfähigkeitsabfall in bekannter Weise ermittelt. Hiernach wurden sowohl die selbst hergestellten Nudeln als auch eine Reihe von Fabrikaten des Handels untersucht (siehe Tabelle S. 21).

In der Tabelle sind außer den Leitfähigkeitsabfällen auch die alkohollöslichen Stoffe, beide berechnet auf Trockensubstanz, angeführt, um einen Ueberblick zu gewinnen, ob durch diese evtl. eine Bestimmung des Eigehaltes möglich ist. Wie aus den Zahlen der Tabelle hervorgeht, ist hierdurch eine Unterscheidung zwischen Ei- und Wasserware des Handels nicht möglich. Die Gehalte an alkohollöslichen Stoffen für die hergestellten Dotternudeln steigen verhältnismäßig gut an, dagegen nimmt der Leitfähigkeitsabfall kaum zu. Bei der Ganzeiware erhielt ich im Verhältnis ähnliche Unterschiede im Abfall wie bei der früher erwähnten Methode, die sich des Wassers als Lösungsmittel bediente. Die Abfallswerte der untersuchten Handelswaren zeigen nicht nur deutliche Unterschiede zwischen Wasser- und Eiware, sie stimmen auch in der Größe des Eizusatzes mit den in Tabelle 3 gefundenen Werten und weiterhin mit den nach der Cholesterinmethode von H. Riffart und H. Keller (7) gefundenen Zahlen im wesentlichen überein. Auf Grund dieser Ergebnisse dürfen wir sehr wohl annehmen, daß heute vermutlich fast ausschließlich Ganzei für die Nudelfabrikation verwendet wird. Wir werden diese Annahme auch später immer wieder bestätigt finden.

Obgleich die Genauigkeit der Ablesung dieser in alkoholischem Medium arbeitenden Methode gegenüber der im wässrigen Medium größer war, da das Tonminimum genauer abgelesen werden

Tabelle 4.

Nr.	Bezeichnung	Wasser %	Alkohol.-lösliche Stoffe %	L_A, berechn. auf d. Trockensubst. $\times 10^{-4}$	Entspr. Eigeh. auf 500 g Mehl	Cholesterin in 100 g Trockensubstanz mg (Riffart-Keller)	Entspr. Eigeh. auf 500 g Mehl
Eizusatz auf 500 g Mehl							
1	Ganzei	10,1	8,29	12,10	1	—	—
2	„	8,7	8,29	13,8	2	—	—
3	„	10,0	8,3	15,5	3	—	—
1	Eigelb	8,8	8,35	11,58	1	—	—
2	„	9,63	8,8	11,83	2	—	—
3	„	10,1	9,39	12,18	3	—	—
Eiernudeln:							
1	Haller Brillant	10,6	9,97	15,20	2,7	119,9	2,45
2	Schramms Volksliebling	11,5	10,1	13,71	1,9	90,85	1,94
3	Eiernudeln	11,7	8,7	12,70	1,4	72,86	1,50
4	Haller Hausmarke	10,6	11,3	14,01	2,2	94,4	2,03
5	Eiernudeln	11,6	8,85	14,21	2,3	99,4	2,15
6	Schramms Ei-Ei	11,4	10,0	14,08	2,2	102,3	2,2
Wasserware:							
7	Grießsuppen-teignudeln	11,1	8,97	10,9	0	—	—
8	Grießfaden-nudeln	12,0	8,9	9,84	0	—	—

konnte, sah ich von einer weiteren Ausdehnung der Untersuchungen aus folgendem Grunde ab: Bei dem Verdünnen des alkoholischen Filtrates mit Wasser, entsprechend der Versuchsanordnung S. 20 traten teilweise Trübungen durch sich ausscheidendes Fett auf, die sich durch das für die Messung der spez. Leitfähigkeit notwendige Abkühlen auf 18° C. verstärkten. Das Fett belegte die Elektrode, was zu ungenauen Messungen führte.

Um diese Fettausscheidungen zu umgehen, wurde versucht, die alkoholischen Filtrate direkt, ohne Verdünnung mit Wasser,

zu messen. Dabei wurde folgende Versuchsanordnung getroffen:
10 g Nudelmehl + 50 ccm 70 vol.%igen Alkohol + 10 ccm Wasser = Filtrat I = L_I
10 g Nudelmehl + 50 ccm 70 vol.%igen Alkohol + 10 ccm n/5 Salzsäure = Filtrat II = L_{II}
50 ccm 70 vol.%igen Alkohol + 10 ccm n/5 Salzsäure = Filtrat III = L_{III}

Zu erwähnen bleibt, daß die gefundenen Werte für a etwa in der Mitte der Meßbrücke lagen und somit eine größere Genauigkeit der Messungen gewährleisteten. Tabelle 5 bringt die hiernach erhaltenen Abfallswerte für Ausgangsmehl und für die hergestellte Wasser-, Ganzei- und Dotterware.

Tabelle 5.

Bezeichnung	L_A, berechn. auf d. Trockensubstanz $\times 10^{-4}$	L_A, berechnet auf d. Trockensubst. im Mittel $\times 10^{-4}$	
Ausgangsmehl	13,08 13,06 12,91	13,0	
Wasserware d. Ausgangsmehls	14,41 14,40	14,4	
Eizusatz auf 500 g Ausgangsmehl:			
1 Ganzei	16,68 16,63 16,77	16,7	
			Differenz: 2,3 $\times 10^{-4}$
2 Ganzei	19,00 18,91 19,11	19,0	
			Differenz: 2,3 $\times 10^{-4}$
3 Ganzei	21,31 21,24 21,36	21,3	
1 Eigelb	15,62 15,64	15,6	
			Differenz: 1,0 $\times 10^{-4}$
2 Eigelb	16,64 16,61	16,6	
			Differenz: 1,0 $\times 10^{-4}$
3 Eigelb	17,61 17,58		

Die Tabelle zeigt uns folgendes: Die Eiernudeln, die auf je 500 g Mehl 1, 2 und 3 Ganzei enthielten, wiesen in den Leitfähigkeitsabfällen gut differenzierte Werte auf. Danach entspricht einem Ei ein Abfall von $2{,}3 \times 10^{-4}$. Bei Nudeln, die unter Verwendung von Dotter hergestellt waren, waren die von einem Ei hervorgerufenen Abfälle wesentlich geringer, sie betrugen nur $1{,}0 \times 10^{-4}$.

Da wir annahmen, daß hier vielleicht ein Fehler bei der Bereitung der Dotterware vorgekommen sein könnte, wiederholte ich die Herstellung dieser Nudeln, erhielt aber, wie aus nachstehender Zusammenstellung hervorgeht, etwa dieselben Werte.

Zusammenstellung.

	L_A, berechnet auf die Trockensubstanz $\times 10^{-4}$
1 Eigelb auf 500 g Mehl	15,44
2 „ „ 500 g „	16,41
3 „ „ 500 g „	17,38

Es ergab sich somit, daß für Dotterware die Methode nur mit geringerer Genauigkeit anwendbar ist als für Ganzeiware, wenn auch in den alkoholischen Lösungen die Messungen wesentlich genauer ausfielen als im wässrigen Filtrat.

Weiterhin versuchte ich, durch geeignete Aenderung der Alkohol-Salzsäureverhältnisse eine Begünstigung des Salzsäurebindevermögens der N-Substanz der Eigelbnudeln herbeizuführen. Es wurden jedoch keine besseren Abfallswerte erzielt, wie aus nachstehender Zusammenstellung hervorgeht.

Zusammenstellung.

	Dotterzusatz auf 500 g Mehl	L_A berechnet auf die Trockensubst. $\times 10^{-4}$
1.) 10 g Mehl + 50 ccm	1 Dotter	9,54
96 vol.%igen Alkohol	2 „	9,64
+ 10 ccm n/5 Salzsäure	3 „	9,89
2.) 10 g Mehl + 50 ccm	1 „	23,53
50 vol.%igen Alkohol	2 „	23,99
+10 ccm n/5 Salzsäure	3 „	24,36
3.) 10 g Mehl + 50 ccm	1 „	17,35
70 vol.%igen Alkohol	2 „	18,03
+ 15 ccm n/5 Salzsäure	3 „	18,94

Somit zeigte sich, daß die Methode, deren Werte die Tabelle 5 bringt, zu dem besten Ergebnis geführt hatte.

Nimmt man die Tabelle 5 als Grundlage für die weitere Beurteilung an, so ergibt sich zunächst, daß Wasserware im Durchschnitt einen Abfall von 14,4 $\times$ 10^{-4} aufweist. Dieser Wert ist jedoch nicht endgültig, wie die Untersuchungen der Wasserwaren des Handels ergeben haben. Nachstehende Tabelle gibt darüber Aufschluß.

Tabelle 6.

Bezeichnung	Wasser %	L_A, berechnet a. d. Trockensubst. $\times$ 10^{-4}	
Grießschnittnudeln	8,8	13,95	Mittelwert: 15,4 $\times$ 10^{-4}
Grießfadennudeln	12,0	15,6	
Grieß-Suppeneinlagen	9,7	15,66	
Grießfadennudeln	11,7	15,85	
Gemüsenudeln	9,9	15,15	
Nudeln	11,1	15,58	
Sternchennudeln	9,4	15,66	
Gemüsenudeln	9,7	15,6	

Wie die Tabelle zeigt, ergibt sich für die Wasserware des Handels im Durchschnitt ein Leitfähigkeitsabfall von 15,4 $\times$ 10^{-4}. Der Wert liegt somit um 1,0 $\times$ 10^{-4} höher als bei den selbst hergestellten Nudeln. Es ist dies ein weiteres Zeichen dafür, daß bei dem intensiveren Fabrikationsprozeß der Handelsware gewisse Veränderungen hervorgerufen werden, die eine Erhöhung des Leitfähigkeitsabfalls bedingen. Dieser Befund zwingt uns dazu, sämtliche in Tabelle 5 wiedergegebenen Abfälle der von mir hergestellten Teigwaren um 1,0 $\times$ 10^{-4} zu erhöhen, da offenbar der von mir angewandte Herstellungsgang durchweg geringe Mengen löslicher Stoffe entstehen ließ. Nachstehende Tabelle gilt dann als Grundlage für die Berechnung des Eigehaltes in Teigwaren.

Tabelle 7.

Eizusatz auf 500 g Mehl	L_A, berechnet auf die Trockensubst. $\times$ 10^{-4}
Wasserware	15,4
0,5 Ei	16,55
1,0 „	17,70
1,5 „	18,85
2,0 „	20,00
2,5 „	21,15
3,0 „	22,30

Nach diesen Werten kann man den Eigehalt bei einem bekannten Leitfähigkeitsabfall ermitteln.

Ich habe nun eine große Reihe von Eiwaren des Handels untersucht und die Ergebnisse in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Aus den gefundenen Leitfähigkeitsabfällen sind die Eigehalte nach der Tabelle 7 berechnet. Diesen Werten von Ei sind wiederum die nach der kolorimetrischen Methode H. Riffart und H. Keller (7) ermittelten, sowie die aus dem Aetherextrakt nach A. Juckenack (9) errechneten Eigehalte gegenübergestellt.

Tabelle 8.

Nr.	Bezeichnung	Wasser %	L_A, ber. a. d. Trocken. Subst. $\times 10^{-4}$	Entspr. Eigehalt a/500 g Mehl	mg-% Cholesterin n. Riffart-Keller	Entspr. Eigehalt a/500 g Mehl	Eigehalt a. d. Ätherextr. n. Jucknack
	Eiernudeln:						
1	Schramms Ei-Ei	7,7	21,56	2,7	124,1	2,75	2,6
2	Spätzle	10,9	18,91	1,6	89,4	1,9	1,5
3	Haller Brillant	10,6	21,34	2,6	111,9	2,5	2,6
4	Eiernudeln	11,7	18,56	1,4	72,86	1,5	1,2
5	Eiernudeln	11,6	20.66	2,3	99,4	2,5	1,7
6	Schramms Volksliebling	11,5	20,14	2,0	90,85	1,94	2,3
7	Haller	10,9	20,8	2,3	95,6	2,1	1,8
8	Hausmarke	10,6	20,06	2,0	94,4	2,0	2,0
9	Haller Eier-	8,7	20,56	2,2	92,0	2,0	1,6
10	suppeneinl.	8,4	21,4	2,6	117,8	2,6	1,7
11	Edeka	8,8	18,32	1,3	72,2	1,5	1,6
12	Drei Glocken (Hartweiz. Grieß)	9,9	19,35	1,75	106,9	2,0	3,0
13	Haller	8,9	20,52	2,2	95,41	2,1	1,5
14	Fadennudeln	10,3	20,01	2,0	91,62	2,0	2,0
15	Schramms Ei-Ei	10,8	21,9	2,8	121,2	2,74	2,7
16	Ei-Ei-Delikat	10,8	20,75	2,3	110,5	2,4	3,5
17	Brikels 3 Falken	8,5	19,88	2,0	97,1	2,1	1,8
18	Wetterhahn	11,0	18,9	1,5	82,6	1,7	2,0
19	Eiernudeln	10,7	18,17	1,25	70,3	1,4	1,4
20	Eiernudeln	9,3	19,14	1,6	82,0	1,75	1,3
21	Sternchennudeln	9,8	18,82	1,5	84,3	1,75	1,7
22	**Eierbandnudeln**	**10,2**	**16,3**	**0,45**	**89,4**	**1,9**	**1,8**
23	Haller Maccaroni	9,3	19,4	1,75	78,5	1,5	1,6

Die Tabelle zeigt, daß die nach beiden Verfahren gefundenen Eigehalte recht gut untereinander übereinstimmen. Wie es scheint, so ist bei den Nudeln des Handels, die mir vorlagen, durchweg Ganzei und nicht Dotter verwendet worden. Andernfalls wäre diese Uebereinstimmung nicht möglich gewesen.

Während bei allen Eiwaren Uebereinstimmung zwischen der Cholesterinmethode nach H. Riffart und H. Keller und der neuen Methode zu erkennen ist, fällt die Nudelprobe Nr. 22 aus dem Rahmen. Nach der Cholesterinmethode berechnet sich der Eigehalt zu 1,9 Ei auf 500 g Mehl, während nach der neuen Methode nur 0,45 Ei in 500 g Mehl festgestellt werden konnte.

γ) Verhalten der Lecithinnudeln in alkoholischer Lösung gegenüber dem Leitfähigkeitsabfall.

Die oben erwähnte Unstimmigkeit brachte uns auf den Gedanken zu prüfen, welchen Einfluß ein Lecithinzusatz, wie er neuerdings in den Teigwarenfabriken zur Anwendung kommt, auf die neue Methode und die Cholesterin- und weiterhin auch auf die Lecithin-Phosphorsäure-Methode hat. Als Lecithin verwendet die Praxis in der Hauptsache Sojalecithin, das einen erheblichen Gehalt an Phytosterin aufweist. Es ist daraus abzuleiten, daß sowohl die Cholesterinmethode als auch das Lecithin-Phophorsäureverfahren (J. Tillmans, H. Riffart und A. Kühn (5)) bei Lecithinzusatz zu hohen Eigehalt vortäuschen werden. Es fragte sich nun, ob die neue Methode auch auf den Lecithingehalt anspricht oder nicht. Zu diesem Zwecke stellte ich mir Nudeln mit einem bezw. zwei Prozent Sojalecithin her, das mir von der Hansa-Mühle, Hamburg, in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt war. In diesen Nudeln wurden wiederum die Leitfähigkeitsabfälle nach der neuen Methode ermittelt. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 9.

Soja-Lecithin auf 500 g Mehl	L_A, ber. a. d. Trocken-Substanz × 10^{-4}	Entspr. Eigehalt auf 500 g Mehl	Cholesterin nach Riffart-Keller mg-%	Entspr. Eigehalt auf 500 g Mehl	Lecithinphosphorsäure n. Tillmans-Riffart-Kühn mg-% P_2O_5	Entspr. Eigehalt auf 500 g Mehl
5 g	15,43	0	52,24	1,0	57	1,25
	15,40	0				
10 g	15,40	0	73,24	1,5	82	2,0
	15,42	0				

Aus der Tabelle ergibt sich, daß der Abfall der Sojalecithinnudeln mit dem Abfall der normalen Wasserware des Handels übereinstimmt, während sowohl der Cholesteringehalt als auch die Lecithin-Phosphorsäure-Werte Eigehalte vortäuschen.

Nebenbei sei bemerkt, daß sich ein Zusatz von Lecithin in dem Untersuchungsgang nach H. Riffart und H. Keller (7) durch eine auffallend tiefe Braunfärbung des Aetherextraktes kenntlich macht. Der Aetherextrakt ist ferner schlecht, meist nur unter Erwärmung in Essigäther löslich und setzt danach in der von H. Riffart und H. Keller verwendeten graduierten Röhre einen bedeutend höheren Niederschlag ab als bei Abwesenheit von Lecithin. Diese Beobachtung kann unter Umständen zur Erkennung von Lecithinnudeln herangezogen werden. Berücksichtigen wir diese Feststellungen bei der oben erwähnten Nudelprobe Nr. 22, so ist der Verdacht begründet, daß diese Ware unter Verwendung kleiner Mengen Ei und gleichzeitigem Zusatz von Lecithin hergestellt worden ist.

c. Teilergebnisse.

1. Es wurden zwei neue Methoden zum Nachweis der Größe des Eizusatzes in Nudeln ausgearbeitet, die auf der Bestimmung des Leitfähigkeitsabfalls gegenüber einer bestimmten Salzsäurelösung beruhen. Die im alkoholischen Medium arbeitende Methode ist wegen der genaueren Ablesung des Tonminimums dem in wässriger Lösung arbeitenden Verfahren vorzuziehen. Die Versuchsanordnung ist folgende :

10 g feinst gemahlene Nudeln werden zweckmäßig direkt im Zentrifugenrohr von ca. 100 ccm Inhalt mit 50 ccm 70 vol.%igem Alkohol und 10 ccm doppelt destilliertem Wasser versetzt. Das Rohr wird mit einem gut sitzenden, flachen Gummistopfen verschlossen und 5 Minuten geschüttelt. Nach dem Entfernen des Stopfens wird anschließend etwa 2-3 Minuten bei 2-3000 Touren pro Minute zentrifugiert und die fast klare Flüssigkeit von dem Bodensatz durch Watte abgegossen. In dieser Flüssigkeit, die nicht unbedingt klar zu sein braucht, wird die spez. Leitfähigkeit bei 18° C. gemessen (L_I). In einem zweiten Rohr werden gleichfalls 10 g feinen Nudelmehls mit 50 ccm 70 vol.%igem Alkohol und 10 ccm n/5 Salzsäure versetzt und ebenso behandelt. Dabei ist zu bemerken, daß das salzsaure Filtrat gegenüber dem wässrigen trüber erscheint. Die gemessene spez. Leitfähigkeit sei mit L_{II} benannt. Schließlich wird die spez. Leitfähigkeit der alkoholischen Salzsäure (50 ccm 70 vol.%igen Alkohol + 10 ccm n/5 Salzsäure) allein gemessen (L_{III}). Der Wert L_{III} wird nur einmal ermittelt; er

gilt, solange dieselbe Salzsäure und dasselbe Wasser Verwendung finden. Der Leitfähigkeitsabfall L_A ist dann = $(L_I + L_{III}) - L_{II}$. Aus der Tabelle 7 berechnet man den dem Leitfähigkeitsabfall entsprechenden Eigehalt.

2. Das Verfahren ist auch anwendbar bei Nudeln, die einen Lecithinzusatz erfahren haben.

3. Ein Lecithinzusatz kann unter Umständen daran erkannt werden, daß der in üblicher Weise erhaltene Aetherextrakt tief braun gefärbt ist, bei der Behandlung mit Essigäther nach H. Riffart und H. Keller (7) schlecht, meist nur in der Wärme darin löslich ist und im Gegensatz zu normaler Eiware einen auffallend großen Niederschlag absetzt.

II. Bestimmung des Milchgehaltes in Milchbrötchen mit Hilfe eines Leitfähigkeitsabfalls.

a) Bisherige Methoden zur Bestimmung des Milchgehaltes in Milchbrötchen.

Die Bestimmung des Milchgehaltes in Milchbrötchen wird heute meist nach der sog. Kalkmethode ausgeführt. Hiernach dient als Kennzeichen für erfolgten Milchzusatz der Gehalt des Gebäckes an Kalziumoxyd. Das Verfahren gestaltet sich derart, daß man 10 bis 20 g zerkleinerte Brötchenmasse zunächst verascht, die Asche mit verdünnter Salzsäure auszieht und somit das urprünglich in dem Milchgebäck enthaltene Kaseinkalzium als Kalziumchlorid in Lösung erhält. Nach dem Neutralisieren mit Ammoniak bis zur leichten Trübung durch die sich ausscheidenden Phosphate säuert man mit Essigsäure an, erhitzt die Lösung zum Sieden, filtriert evtl. vorhandene Flocken von Aluminiumhydroxyd ab und fällt unter lebhaftem Sieden das Kalzium als Oxalat. Nach dem Glühen des Niederschlages im Platintiegel bringt man das Kalzium als Oxyd zur Wägung. Indem man von der Tatsache ausgeht, daß die Milch im Liter 1,6 g CaO, milchfreies Weizengebäck 40 mg/% Kalziumoxyd enthalten, kann man aus der gewogenen Menge CaO den Gehalt des Gebäckes an Milch berechnen.

Diese gewichtsanalytische Bestimmung benötigt zur Ausführung eine verhältnismäßig lange Zeit. Vor allem aber versagt die Methode überall da, wo der Milch bezw. dem Teig absichtlich Kalk zugesetzt worden ist, z. B. in Form von Backpulver. Es war daher wünschenswert, eine neue Methode auszuarbeiten, die die Nachteile des alten Verfahrens nach Möglichkeit ausschalten könnte.

In Holland wird zurzeit ein Verfahren angewandt, das auf der unterschiedlichen Vergärung der Zucker durch Hefe beruht. Während Milchzucker nicht angegriffen wird, werden die übrigen Zuckerarten vergoren. Verbreitete Erfahrungen liegen bei uns zurzeit noch nicht vor.

b) Ausarbeitung neuer Verfahren.

In der Einleitung zu dieser Arbeit wurde erwähnt, daß es R. Strohecker (3) gelang, mit Hilfe der spez. Leitfähigkeit, in Sonderheit eines Leitfähigkeitsabfalls, den Stickstoffsubstanzgehalt der Milch quantitativ zu erfassen. Die Methode beruht darauf, daß die Leitfähigkeit einer zugesetzten Salzsäuremenge durch die Gegenwart der Stickstoffsubstanz der Milch abfällt, vor allem durch die Gegenwart des Kaseins, daneben in verschwindend geringem Maße des Laktoalbumins und des Laktoglobulins, da ersteres zu annähernd 3%, die letzten zusammen zu etwa 0,5% darin enthalten sind. Das Kasein liegt in der Milch als Kaseinkalzium vor, also als Salz einer ziemlich starken Base und einer schwachen Säure. Gibt man zu einer Kaseinlösung Säure, so wird durch die einfache Umsetzung: Salzsäure + Kaseinkalzium = freie Kaseinsäure + Kalziumchlorid ein Abfall dadurch hervorgerufen, daß die Kaseinsäure in Gegenwart der Salzsäure wenig dissoziiert ist, somit die äquivalente Menge H-Ionen der Leitfähigkeit entzogen werden. Zudem aber ist Kasein ein amphoterer Körper, der von sich aus auch Säure bindet, Der Verlust der H-Ionen aber bedeutet in jedem Falle einen Leitfähigkeitsabfall. Veränderungen im Eiweißgehalt der Milch werden somit Veränderungen im Leitfähigkeitsabfall gegen Salzsäure hervorrufen. Die Definition des Abfalls ist dieselbe, wie sie auf Seite 7 angegeben ist.

Es lag nun nahe, zu prüfen, ob mit Hilfe dieses Abfalls nicht auch der Milchgehalt in Milchbrötchen erkannt werden konnte. Zu bedenken ist dabei allerdings, daß die Eiweißstoffe des Mehles natürlicherweise mit der zu verwendenden Salzsäure auch in Reaktion treten, wenn auch in vermindertem Maße. Es taucht hier die Frage auf, in welcher Weise die Milchstickstoffsubstanz, die vermutlich doch in koagulierter Form in den auf hohe Temperatur erhitzten Brötchen vorliegt, erfaßt werden kann.

Bei jedem Backprozeß liegt naturgemäß die Temperatur in den äußeren Schichten, der Kruste, erheblich höher als im Innern. Die N-Substanz der Kruste wird dadurch stärker verändert als die der Krume. Diese Aenderung wird je nach der Dauer des Backprozesse verschieden weit fortschreiten und demzufolge bei Ver-

arbeitung der ganzen Backware für unsere Versuche eine mehr oder weniger weitgehende Verschiebung des Leitfähigkeitsabfalls bedingen. Diesen Fehler konnten wir dadurch ausschalten, daß wir nur die Brötchenkrume für unsere Versuche verwendeten.

α) Versuche in salzsaurem Medium.

Die Krume mehrerer Brötchen wurde 4—5 Stunden im Trockenschrank bei 105° C. getrocknet, fein verrieben und in 10 g dieses Pulvers der Leitfähigkeitsabfall nach dem für die Nudeln auf Seite 27 ausgearbeiteten Verfahren in alkoholischem Medium bestimmt. Der Abfall für Wasserware ergab sich zu $18{,}19 \times 10^{-4}$, während der für Milchbrötchen zu $19{,}35 \times 10^{-4}$ gefunden wurde. Die Abfallswerte unterschieden sich somit um $1{,}16 \times 10^{-4}$. Diese Differenz war zu gering, als daß sie für eine praktische Milchbestimmung in Brötchen in Frage kam.

Da in alkoholischen Lösungen mit einer geringen Löslichkeit des Kaseins zu rechnen war, versuchte ich nun, in wässrig-salzsaurem Medium zu arbeiten. Die Methode gestaltete sich wie folgt:

Je 10 g der bei 105° während 5 Stunden getrockneten und fein verriebenen Krume wurden einmal mit 70 ccm Wasser 5 Minuten geschüttelt, 2 bis 3 Minuten zentrifugiert und im Zentrifugat die spezifische Leitfähigkeit L_I gemessen. In einem zweiten Versuch setzte ich zu 50 ccm Wasser 20 ccm n/5 Salzsäure und verfuhr ebenso (L_{II}). Schließlich wurde die spez. Leitfähigkeit L_{III} der salzsauren Lösung (50 ccm Wasser + 20 ccm n/5 Salzsäure) allein gemessen. Die Abfälle ergaben sich im Mittel zu 65×10^{-4} für Wasserwerte gegenüber 78×10^{-4} für Milchbrötchen. Somit ergab sich eine Differenz von 13×10^{-4}. Hierzu aber ist zu sagen, daß die spez. Leitfähigkeit der Salzsäure allein — sie wurde zu 208×10^{-4} gemessen — im Verhältnis zu dem Leitfähigkeitsabfall zu hoch lag. Hierbei bedeutete eine Verschiebung von einem Teilstrich auf der Meßbrücke eine Einheit im Abfall. Da die Genauigkeit der Ablesung $\pm$ 2 Teilstriche betrug, so war die Abfallsdifferenz von 13×10^{-4} zwischen Wasser- und Milchbrötchen zu gering.

Auch Versuche, bei denen erst ein wässriges Filtrat hergestellt und diesem Salzsäure zugesetzt wurde, führten zu keinem oder nur geringem Abfallsunterschied zwischen Wasserware und Milchbrötchen, da die Salzsäure sichtlich mit der Brötchenmasse in Berührung gebracht werden muß. Ich konnte daher nur durch direkte Schüttelung der Brötchenmasse mit verdünnter Salzsäure zu merklichem Unterschied gelangen.

Im folgenden habe ich die Salzsäurekonzentration stark herabgesetzt, und zwar wurden anstelle von 20 ccm n/5 Salzsäure

30 ccm n/20 Säure hinzugesetzt. Dabei wurden gute Ablesungswerte erreicht. Die Genauigkeit betrug ± 0,5 Einheiten auf der Meßbrücke, auch lagen die abgelesenen Werte der Mitte der Brücke genähert, was eine weitere Erhöhung der Genauigkeit der Methode bedeutete. Der Abfallsunterschied zwischen Milch- und Wasserbrötchen ergab sich zu 3,0 bis 3,5 $\times 10^{-4}$.

Es ist von N. P. Kosmin (12) gezeigt worden, daß das Mehl aus ausgewachsenem Getreide durch Anrühren des Teiges mit n/10—n/20 Salzsäure statt Wasser durch die Eiweißstoffe die Hauptmenge der zugesetzten Säure bindet. Die Azidität des Teiges war viel geringer, als es bei der Zugabe einer solchen beträchtlichen Säure zu erwarten wäre. So änderte sich z. B. die aktuelle Azidität des Teiges, der mit reiner n/10 Salzsäure statt Wasser angerührt war, von $p_H = 6$ bis $p_H = 4{,}5$. Es sei daran erinnert, daß die Azidität einer n/10 Salzsäure $p_H = 1{,}0$ beträgt.

Ich versuchte, die Ergebnisse dieser Arbeit auf meine Untersuchungen anzuwenden, und zwar ging ich so vor, daß ich die p_H-Stufe der angewandten Salzsäurekonzentration (50 ccm Wasser + 30 ccm n/20 Salzsäure) und die p_H-Stufe des Filtrates einer Mischung von 10 g des bei 105° getrockneten Brötchenmehles mit derselben Salzsäuremenge nach erfolgter Schüttelung elektrometrisch feststellte. Dabei ergab sich die p_H-Stufe der reinen Salzsäure im Mittel zu 1,4, während die Milchbrötchenmischung einen Wert von 1,8—1,9, die Mischung mit Wasserbrötchen noch einen Wert von 1,75 bis 1,8 aufwiesen. Es geht daraus hervor, daß die Methode für unsere Zwecke nicht geeignet ist.

Nach den bisherigen Ergebnissen hat es den Anschein, als ob die Eiweißkörper bei der beschriebenen Versuchsanordnung in einer Form vorliegen, die eine genügende Salzsäurebindung nicht in Erscheinung treten läßt. Das lag möglicherweise daran, daß wir ja die Brötchenkrume vor der Behandlung mit Salzsäure im Trockenschrank längere Zeit trockneten, wodurch zweifellos Koagulation und sonstige Veränderungen des Eiweißes bedingt worden sind. Ich ging deshalb dazu über, die Krume nicht in getrocknetem Zustande der Untersuchung zu unterwerfen, sondern sie frisch zu verarbeiten.

Eine Reihe von Milch- und Wasserbrötchen hiesiger Bäckereien ist nach dem folgenden Verfahren, das zu einem befriedigenden Ergebnis geführt hat, untersucht worden.

Arbeitsvorschrift: Nach dem Entfernen der Kruste, das durch einfaches Abschneiden geschah, wurde die Krume der lufttrockenen Brötchen mittels eines Reibeisens zerkleinert oder aber

möglichst fein zerschnitten. 10 g dieser lufttrockenen Masse wurden einmal mit 80 ccm Wasser direkt im Zentrifugenrohr, das ein Mindestvolumen von 100 ccm aufweisen muß, 5 Minuten geschüttelt. Dabei erwies es sich als praktisch, das Rohr mit einem flachen Gummistopfen zu verschließen, den man während des 2—3 Minuten langen Zentrifugierens bei 2—3000 Touren pro Minute zweckmäßig entfernt. Die spez. Leitfähigkeit des Filtrates sei L_I genannt. In einem zweiten Zentrifugenrohr gab ich zu 10 g Krume 50 ccm Wasser und 30 ccm n/20 Salzsäure und verfuhr ebenso (L_{II}). Schließlich ermittelte ich die spez. Leitfähigkeit L_{III} der Salzsäure (50 ccm Wasser + 30 ccm n/20 Salzsäure). Einmal bestimmt, gilt sie, solange dieselbe Salzsäure verwendet wird. Der gesuchte Leitfähigkeitsabfall ergab sich aus der Gleichung: $(L_I + L_{III}) - L_{II} = L_A$.

Bevor ich die Ergebnisse der Untersuchungen der Waren des Handels wiedergebe, bringe ich zuerst die nach dem neuen Verfahren gewonnenen Normwerte von Brötchen mit bekantem Milchgehalt. Eine als zuverlässig bekannte hiesige Bäckerei lieferte mir Brötchen mit bestimmten Gehalten an Milch, und zwar enthielten diese 35, 50 und 70 l Milch auf 100 kg Mehl. Zur Kontrolle sowie zum Vergleich unserer gewonnenen Abfallswerte wurden die mg/% CaO nach der Kalkmethode (vergleiche S. 28) bestimmt und daraus die Milchgehalte nach Großfeld (13) und Söldner (14) berechnet. Die Tabelle zeigt die Ergebnisse:

Tabelle 10.

Milch: l auf 100 kg Mehl	Wasser %	L_A im Mittel, ber. a. d. Trock.-Subst. $\times 10^{-4}$	mg/% CaO, ber. a. d. Trocken-subst.	Daraus Milchgehalt errechnet: nach J. Großfeld: l Milch auf 100 kg Mehl	nach Söldner: l Milch auf 100 kg Mehl
35	13,2	50,8	88	ca 30	ca 33
50	13,1	54,5	110	„ 45	„ 48
70	12,5	59,4	138	„ 65	„ 67

Die Tabelle zeigt, daß die Milchgehalte, die nach J. Großfeld (13) aus den mg/% berechnet wurden, jeweils um 5 l auf 100 kg Mehl zu niedrig gefunden wurden. Der Berechnung zu Grunde gelegt war hierbei die Tatsache, daß im Liter Milch 1,60 g CaO enthalten sind und auf das Brötchenmehl an sich 40 mg/% CaO, berechnet auf die Trockensubstanz, entfallen. Gehen wir hingegen von einem Durchschnittsgehalt von 1,48 g CaO im Liter Kuhmilch aus, wie er sich nach Söldner (14) aus dem Gehalt

an CaO in der Milchrohasche ergibt, so stimmen die hieraus berechneten Milchgehalte, wie aus der Tabelle zu ersehen ist, besser mit den tatsächlich zugesetzten Milchmengen überein.

Nach Söldner entsprechen sich folgende Werte:

35 l Milch auf 100 kg Mehl = 91,7 mg/% CaO, ber. a. d. Trockensubstanz
50 l „ „ 100 „ „ = 114,0 „ „ „ „ „ „
70 l „ „ 100 „ „ = 143,6 „ „ „ „ „ „

Da in der Praxis mit Schwankungen des Kalkgehaltes der Milch zu rechnen ist, so dürfte die Berechnung des Milchgehaltes aus dem Kalkgehalt gewisse Fehler in sich bergen. Eine bestimmte Anzahl Kubikzentimeter kalkreiche Milch wird nach der Kalkmethode einen höheren Milchgehalt ergeben als dieselbe Anzahl Kubikzentimeter kalkarme Milch, was zweifellos einen Nachteil dieser Methode bedeutet.

Die Tabelle 10 zeigt weiterhin, daß die erhaltenen Leitfähigkeitsabfallswerte fast proportional der zugesetzten Milchmenge ansteigen. Danach berechnet sich für ein Brötchen ohne Milchzusatz theoretisch ein Leitfähigkeitsabfall von $42{,}2 \times 10^{-4}$. Tatsächlich ergab die praktische Bestimmung des Leitfähigkeitsabfalls für Wasserware im Mittel einen Wert von $42{,}4 \times 10^{-4}$. Tabelle 11 bringt die Abfallswerte verschiedener Wasserbrötchen des Handels.

Tabelle 11.

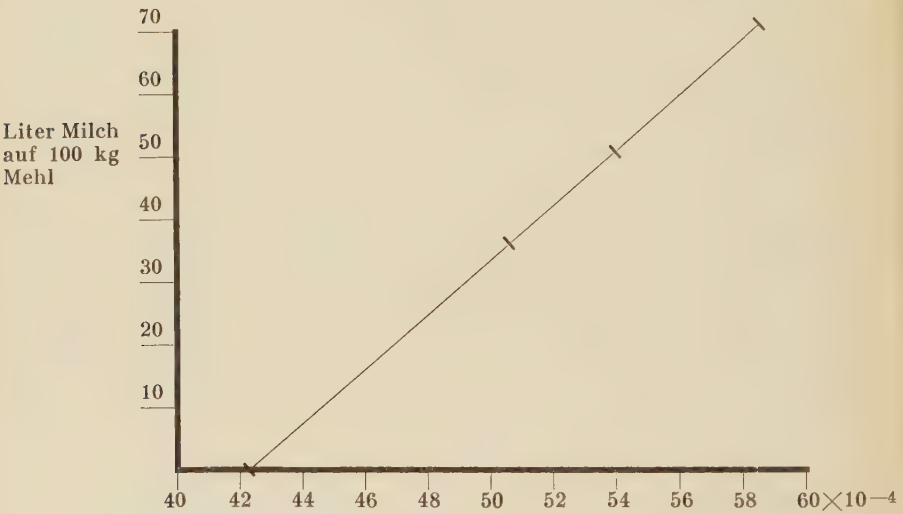
Wasserbrötchen	Wasser %	L_A, berechnet auf die Trockensubstanz $\times 10^{-4}$	mg/% CaO; berechnet auf die Trockensubstanz
Nr. 1	13,3	44,03	44,1
„ 2	13,3	38,67	40,5
„ 3	12,2	44,53	44,43
„ 4	15,9	43,1	42,81
„ 5	11,9	41,26	39,4
„ 6	12,2	40,91	39,4
„ 7	15,3	42,3	44,1
„ 8	13,3	43,9	45,21
		Mittel: 42,4	

Die Tabelle zeigt, daß die Schwankungen im Kalkgehalt ungefähr denen des Leitfähigkeitsabfalls entsprechen.

Ich habe im weiteren bei den Brötchen mit bekannten Gehalten an Milch die zugehörigen Werte für Milchgehalt und Leitfähigkeitsabfall in ein Kurvensystem eingetragen, derart, daß als Abs-

zissen die Durchschnittswerte der Leitfähigkeitsabfälle, als Ordinaten die Milchgehalte in Litern auf 100 kg Mehl gewählt wurden. (S. nachstehende Figur). Da der Leitfähigkeitsabfall proportional der Milchmenge ansteigt, bildet die Verbindungslinie der Schnittpunkte eine Gerade.

Figur 2.



An Hand dieser Kurve, die nunmehr als Grundlage für die Beurteilung des Milchgehaltes in Brötchen gilt, kann man aus einem bekannten Leitfähigkeitsabfall den Gehalt des Brötchens an Milch ermitteln.

Es folgen die Ergebnisse der Untersuchungen von Milchbrötchen verschiedener hiesiger Bäckereien. Aus den gefundenen Leitfähigkeitsabfällen sind die Milchgehalte nach der Kurve (Fig. 2) berechnet. Diesen ermittelten Milchgehalten sind die auf Grund der Kalkbestimmung berechneten Gehalte an Milch gegenübergestellt. Dabei bringt die Tabelle sowohl die Werte, die sich unter Zugrundelegung von 1,60 g CaO auf 1 l Milch ergeben, als auch die, welche sich nach Söldner (14) daraus errechnen, daß nur 1,48 g CaO auf 1 l Milch entfallen.

Tabelle 12.

Milchbrötchen	Wasser %	L_4, berechnet auf die Trockensubst. $\times 10^{-4}$	Entspr. Milchgehalt: l auf 100 kg Mehl	mg/% CaO, ber. a. d. Trockensubstanz	Daraus Milchgehalt errechnet: nach J. Großfeld: l Milch auf 100 kg Mehl	Daraus Milchgehalt errechnet: nach Söldner: l Milch auf 100 kg Mehl
Nr. 1	13,4	52,4	**41**	100,8	**38**	**41**
„ 2	13,2	54,8	**51**	112,8	**46**	**50**
„ 3	14,4	44,2	**8**	51,2	**8**	**8**
„ 4	12,7	49,1	**28**	79,3	**25**	**26**
„ 5	12,1	47,5	**22**	72,0	**20**	**21**
„ 6	11,3	47,2	**21**	71,9	**20**	**21**
„ 7	15,0	53,12	**45**	108,8	**43**	**46**
„ 8	11,7	54,5	**50**	109,9	**44**	**47**
„ 9	11,5	51,9	**40**	96,8	**36**	**38**
„ 10	19,5	55,2	**54**	120,0	**50**	**54**
„ 11	12,2	48,02	**23**	71,6	**20**	**21**
„ 12	18,8	55,9	**55**	71,8	**20**	**21**

Die Tabelle zeigt, daß die Milchgehalte, die sich nach Söldner (14) unter Zugrundelegung von 1,48 g CaO auf 1 l Milch aus den gefundenen Kalkgehalten ergeben, mit den nach unserem Verfahren berechneten Gehalten an Milch hinreichend übereinstimmen. Dagegen ergeben die Milchgehalte, die sich nach J. Großfeld (13) aus einem Kalkgehalt von 1,60 g errechnen, in fast allen Fällen wiederum zu niedrige Werte.

Wesentlich unterschieden sich die Ergebnisse nur bei dem Milchbrötchen Nr. 12. Die Leitfähigkeitsanalyse ergab gegenüber der Kalkmethode zu hohe Werte. Es ist zu vermuten, daß dieses Brötchen unter Verwendung eines Teiles Roggenmehl hergestellt wurde, das gegenüber Weizenmehl einen wesentlich höheren Leitfähigkeitsabfall bedingt. Leider ist die mikroskopische Untersuchung des Materials seinerzeit unterblieben. Auffallend ist, daß ein von demselben Bäcker hergestelltes Wasserbrötchen gleichfalls einen zu hohen Leitfähigkeitsabfall (52,19 $\times 10^{-4}$) und etwa denselben Kalkgehalt (66,6 mg/% CaO) wie das Milchbrötchen

aufweist. Auch dieser Befund scheint auf einen Ausnahmefall hinzuweisen.

Von wesentlicher Bedeutung für das Gelingen meines Verfahrens ist der Wassergehalt der Brötchen. Sowohl bei den Brötchen mit bekannten Gehalten an Milch (Tabelle 10) als auch bei der Handelsware (Tabelle 11 und 12) liegen die Wassergehalte zwischen 10 und 20%, da die Brötchen nicht frisch zur Verarbeitung kamen. In der folgenden Tabelle bringe ich die Untersuchungsergebnisse von Milchbrötchen mit höheren Wassergehalten.

Tabelle 13.

Milchbrötchen	Wasser %	L_A, berechnet auf die Trockensubst. $\times 10^{-4}$	Entspr. Milchgehalt: l auf 100 kg Mehl	mg/% CaO, berechnet auf die Trockensubst.	Entspr. Milchgehalt nach Söldner: l auf 100 kg Mehl
Nr. 1	29,1	61,13	**77**	111,8	**48**
	21,1	56,3	**57**	111,8	**48**
	14,2	54,02	**48**	111,8	**48**
Nr. 2	37,2	53,75	**47**	71,6	**21**
	27,6	50,0	**32**	71,6	**21**
	12,2	48,02	**23**	71,6	**21**
Nr. 3	29,3	61,6	**79**	110,0	**47**
	13,1	53,51	**46**	110,0	**47**
Nr. 4	23,9	51,77	**38**	69,7	**20**
Nr. 5	35,5	50,79	**35**	64,0	**16**

Wir sehen, daß bei einem Wassergehalt der Brötchen über 20% die aus den Leitfähigkeitsabfällen gewonnenen Milchgehalte gegenüber den nach der Kalkmethode berechneten wesentlich zu hoch liegen. Die Erklärung hierfür liegt wahrscheinlich darin, daß in frischen Brötchen offenbar das Salzsäurebindungsvermögen der Stärke in Erscheinung tritt, dagegen bei getrockneten Brötchen wesentlich reduziert erscheint. Es zeigt sich, daß mit sinkendem Wassergehalt auch das Salzsäurebindungsvermögen abnimmt. Da ich die Leitfähigkeitsabfälle der Standardbrötchen bei einem Wassergehalt zwischen 10 und 20% ermittelt und diese der Beurteilung des Milchgehaltes der zu untersuchenden Brötchen

zugrunde gelegt habe, wird die Methode für luftgetrocknete Ware bei einem Wassergehalt zwischen 10 und 20% empfohlen. Das ist um so zweckmäßiger, als die Brötchen, die in der Nahrungsmittelkontrolle entnommen werden, meist nicht in ganz frischem Zustand, sondern nach 1 oder 2 Tagen zur Untersuchung gelangen. Es wird also notwendig, die Brötchen nach vorhergehender grober Zerkleinerung über Nacht bei Zimmertemperatur liegen zu lassen und sie dann erst der Leitfähigkeitsanalyse zu unterwerfen. Dabei sei bemerkt, daß durch den Trocknungsprozeß eine feine Zerreibung der Brötchenmasse möglich wird.

Zusammenfassend können wir sagen: Die Methode bedeutet eine Vereinfachung und Kürzung der bestehenden, wohl am meisten angewandten Kalkmethode. Läßt man die Brötchenmasse in grob zerkleinertem Zustand über Nacht stehen, so beansprucht der eigentliche Untersuchungsgang kaum eine Stunde Zeit.

Zur Messung der spez. Leitfähigkeit sind 2 × 10 g Krume erforderlich, für die Wassergehaltsbestimmung 2—3 g, so daß fast ein Brötchen benötigt wird. Liegt nun nur ein Brötchen zur Untersuchung vor und soll hieran die Untersuchung ausgeführt werden, so habe ich ein zweites Verfahren der Milchbestimmung ausgearbeitet, das lediglich 10 g Krume erfordert. Dies ist der Gegenstand der folgenden Arbeit.

β) Natriumoxalatmethode.

Dieses Verfahren wurde geschaffen für Fälle, bei welchen nur ein Brötchen zur Untersuchung übersandt wird. Da man nach der vorigen Methode allein für die Bestimmung des Milchgehaltes 20 g lufttrockene Krume benötigt, so wird sich eine Vollanalyse wegen Materialmangels mitunter nicht ausführen lassen. Die im folgenden angegebene Methode erfordert hierzu lediglich 10 g Krume. Sie bedient sich gleichfalls der Ermittelung eines Leitfähigkeitsabfalls.

Zur Bestimmung des Milchgehalts in Schokolade beschreiten E. Baier und P. Neumann (15) den Weg der Lösung des Kaseins in heißer 1- später 0,25%iger Natriumoxalatlösung. Ich habe dieses Lösungsmittel gleichfalls gewählt, jedoch konnte ich der zu starken Verquellung wegen nicht heiß lösen.

Es wurden 10 g möglichst fein geschnittene lufttrockene Krume mit 80 ccm 0,25%iger kalter Natriumoxalatlösung 10 Minuten im Zentrifugenrohr geschüttelt, 2—3 Minuten zentrifugiert und durch Watte filtriert. Je 25 ccm des Filtrates wurden einmal mit 25 ccm doppelt destilliertem Wasser, das andere Mal mit der gleichen Anzahl ccm n/20 Salzsäure versetzt. Die spez. Leitfähig-

keiten L_I und L_{II} dieser Lösungen wurden bestimmt, ebenso diejenige der Lösung (25 ccm Natriumoxalat (0,25%) und 25 ccm n/20 Salzsäure) und L_{III} genannt.

Die diesen Messungen zugrunde liegende Gleichung: $(L_I + L_{III}) - L_{II} = L_A$ bedurfte jedoch hier einer Ergänzung. In allen Fällen, bei denen ein Lösungsmittel mit eigener wesentlicher Leitfähigkeit gewählt wird, addieren wir nach obiger Gleichung die spez. Leitfähigkeit des Lösungsmittels — in unserem Falle: 25 ccm Natriumoxalat (0,25%) — doppelt, da sie sowohl in L_I als auch in L_{III} erscheint, bringen sie jedoch durch L_{II} nur einmal in Abzug. Es muß demzufolge die spez. Leitfähigkeit der Anzahl ccm Lösungsmittel, durch doppelt destilliertes Wasser auf das Gesamtvolumen ergänzt, für sich gemessen und vom Leitfähigkeitsabfall abgezogen werden, in unserem Falle: 25 ccm Natriumoxalat (0,25%) + 25 ccm Wasser. Sie werde mit L_{IV} bezeichnet. Die vollständige Gleichung wird somit lauten müssen: $(L_I + L_{III}) - (L_{II} + L_{IV}) = L_A$.

Die Messungen wurden ausgeführt sowohl an Milchbrötchen als auch an Wasserware und ergaben nach der korrigierten Gleichung Abfälle, die um $2 - 4 \times 10^{-4}$ unterschieden waren. Die Dauer der Schüttelung, von 10 auf 15 Minuten ausgedehnt, brachte keine Aenderung der Größe des Abfallwertes, hingegen lagen die Werte für eine Schütteldauer von 5 Minuten durchweg etwas niedriger. Es genügt demzufolge erst eine Schütteldauer von 10 Minuten. Da die Ablesungen auf $\pm$ 0,5 Teilstriche der Meßbrücke genau erfolgen könnte, versprach diese Methode Aussicht auf Erfolg.

Bevor ich zur Ausführung der Hauptversuche übergehe, sei erwähnt, daß die oben angeführte Methode an Brötchenkrume, die bei 105° C. 5 Stunden getrocknet worden war, eine Höchstdifferenz von $1{,}46 \times 10^{-4}$ im Abfall ergab. Das durch den Trockenprozeß veränderte Kasein ist somit nur zu einem sehr geringen Teil durch Natriumoxalat (0,25%) in Lösung zu bringen.

Es wurden nunmehr wiederum die Brötchen mit uns bekannten Gehalten an Milch im lufttrockenen Zustand nach der oben ausgeführten Methode (Seite 37) untersucht. Nachdem ich weiter für Wasserbrötchen den entsprechenden Abfall ermittelte und schließlich auch meinen gefundenen Werten die entsprechenden der Kalkmethode gegenübersetzen konnte, war ich in der Lage, Normwerte festzulegen. Sie ergaben sich aus mehrfach ausgeführten Versuchsreihen.

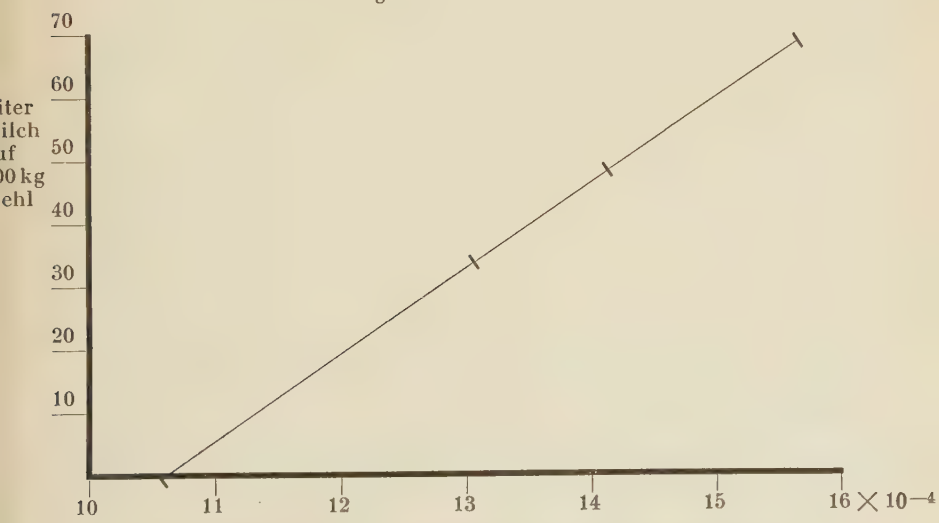
Tabelle 14.

Milch: l auf 100 kg Mehl	Wasser %	L_A, i. Mittel, ber. a. d. Trocken-subst. $\times 10^{-4}$	mg/% CaO, ber. a. d. Trocken-subst.	Daraus Milchgehalt errechnet nach J. Großfeld: l Milch auf 100 kg Mehl	nach Söldner: l Milch auf 100 kg Mehl
Wasserware	16,1	10,6	42,4	0	0
35	16,2	13,0	88	ca. 30	ca. 33
50	17,1	14,1	110	„ 45	„ 48
70	16,0	15,7	138	„ 65	„ 67

Die Tabelle zeigt, daß die Abfallswerte fast proportional dem Milchgehalte zunehmen, ein Ergebnis, das ich auch nach dem Verfahren in wässrig-salzsaurem Medium erreicht habe. Was die Milchgehalte angeht, die sich nach J. Großfeld und weiterhin nach Söldner aus den mg/% CaO berechnen, so verweise ich auf die Erklärungen auf Seite 32.

Ich habe auch für diese Methode die zugehörigen Werte für Milchgehalt und Leitfähigkeitsabfall in ein Kurvensystem eingetragen. Die Schnittpunkte liegen praktisch auf einer Geraden.

Figur 3.



Leitfähigkeitsabfall L_A, berechnet auf die Trockensubstanz.

Man kann an Hand dieser Kurve aus einem gemessenen Leitfähigkeitsabfall den Gehalt des Brötchens an Milch ermitteln.

In der folgenden Tabelle bringe ich nunmehr die Ergebnisse der Untersuchungen von Brötchen hiesiger Bäckereien. Auch wurden Brötchen, die unter Verwendung von Trockenmilch hergestellt waren, der Untersuchung unterworfen. Aus den gefundenen Leitfähigkeitsabfällen sind die Milchgehalte nach der Kurve (Fig. 3) berechnet. Sie wurden außerdem auch nach der Kalkmethode bestimmt.

Tabelle 15.

Bezeichnung	Wasser %	L_A, berechnet auf die Trockensubst. $\times 10^{-4}$	Entspr. Milchgehalt: l auf 100 kg Mehl	mg/% CaO, berechnet auf die Trockensubst.	Entspr. Milchgehalt nach Söldner: l auf 100 kg Mehl
Wasserware:					
Nr. 1	18,6	10,8	0	46,2	0
„ 2	18,5	10,9	0	48,5	0
„ 3	12,9	13,6	44	68,4	19
„ 4	14,9	10,3	0	38,5	0
Milchbrötchen:					
Nr. 5	13,0	14,56	**56**	117,8	**54**
„ 6	10,0	33,55	**34**	98,0	**40**
„ 7	13,6	14,03	**50**	108,3	**47**
„ 8	10,4	13,48	**42**	98,7	**40**
„ 9	12,1	13,31	**39**	96,5	**39**
„ 10	12,9	13,98	**48**	71,2	**21**
„ 11	16,8	15,07	**61**	129,0	**61**
„ 12	15,2	12,3	**25**	78,0	**26**
„ 13	13,0	13,95	**48**	106,2	**45**
„ 14	11,4	10.92	8	50,1	**6**
„ 15	11,5	13,9	**47**	108,4	**47**
„ 16	12,2	13,3	**39**	94,8	**38**

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß die nach beiden Verfahren gefundenen Milchgehalte hinreichend genaue Uebereinstimmung zeigen. Auch fallen die Abfallswerte der unter Zusatz von Trockenmilch hergestellten Brötchen nicht aus dem Rahmen. Die Leitfähigkeitsabfälle gelten dabei nur für Ware mit einem Höchstgehalt von 20% Wasser. Wesentlich zu hohe Leitfähigkeitsabfälle ergaben nur die Wasserware Nr. 3 und das Milchbrötchen Nr. 10. Hierzu ist zu sagen, daß diese Brötchen, die von demselben Bäcker hergestellt waren, auch bei dem Verfahren in wässrig-salzsaurem Medium einen abnorm hohen Abfall zeigten. Der

aus der Leitfähigkeitsmethode sich ergebende Milchgehalt liegt wesentlich höher als der nach dem Kalkverfahren gefundene Wert. Die Ursache für diese Abweichung dieser beiden von demselben Bäcker stammenden Brötchen konnte nicht aufgeklärt werden.

c. Teilergebnisse.

1. Es wurden zwei quantitative Bestimmungen des Milchgehaltes in Milchbrötchen ausgearbeitet, die gegenüber der heute bei uns am meisten ausgeführten Kalkmethode schneller und einfacher zum Ziele führen. Beide beruhen auf der Bestimmung des Leitfähigkeitsabfalls gegenüber einer bestimmten Salzsäurelösung. Das in wässrig-salzsaurer Lösung arbeitende Verfahren, das 20 g lufttrockene Brötchenkrume erfordert, ist hierbei der Natriumoxalatmethode des größeren Leitfähigkeitsabfalls wegen vorzuziehen. Das letztere Verfahren benötigt lediglich 10 g lufttrockene Krume und kann in Fällen angewandt werden, bei welchen die Brötchenprobe für das erstere Verfahren nicht ausreicht. Beide Verfahren gelten nur für lufttrockene Brötchenkrume mit einem Wassergehalt bis zu 20%.

Arbeitsvorschrift des Verfahrens in wässrig-salzsaurem Medium: Je 10 g der von der Kruste befreiten Brötchenmasse, deren Wassergehalt 20% nicht übersteigen darf, werden einmal in einem Zentrifugenrohr mit 80 ccm doppelt destilliertem Wasser 5 Minuten geschüttelt, etwa 2—3 Minuten bei 2—3000 Touren pro Minute zentrifugiert und durch Watte filtriert. Das andere Mal wird mit 50 ccm Wasser und 30 ccm n/20 Salzsäure versetzt und ebenso verfahren. In den Filtraten werden die spez. Leitfähigkeiten gemessen (L_I und L_{II}). Schließlich ermittelt man die spez. Leitfähigkeit der Salzsäure: 50 ccm Wasser + 30 ccm n/20 Salzsäure und errechnet den Leitfähigkeitsabfall nach der Gleichung: $(L_I + L_{III}) - L_{II} = L_A$.

Aus dem Leitfähigkeitsabfall kann man dann an Hand der Kurve (Fig. 2) den Gehalt des Brötchens an Milch errechnen.

2. Es wurde weiter gezeigt, daß die von Söldner (14) angegebenen Kalkgehalte der Milch den tatsächlichen Verhältnissen wesentlich näher kommen als die von J. Großfeld (13) angeführten Werte. In allen Fällen, in denen man die Kalkmethode heranzieht, sollte man daher immer den Söldner'schen Wert für den Kalkgehalt der Berechnung zur Ermittlung des Kalkgehaltes zugrunde legen.

3. Bei kleinen zur Verfügung stehenden Substanzmengen empfiehlt sich die Anwendung der Oxalatmethode in der auf Seite 37 beschriebenen Form.

C. Untersuchungen über Milchschokolade.

Die Methoden zur Bestimmung des Milchgehaltes von Milchschokoladen beruhen entweder auf der Festlegung des Milchfettgehaltes oder aber der Ermittlung der fettfreien Milchtrockenmasse. Der Milchfettgehalt der Schokoladen ergibt sich aus dem Produkte von Gesamtfettgehalt und dessen Milchfettgehalt. Letzterer wird aus Buttersäurezahl und Verseifungszahl berechnet. (J. Großfeld, Tab. V, S. 343). Die fettfreie Milchtrockenmasse ergibt sich nach J. Großfeld (16) aus dem Prozentgehalt der Asche an CaO, nach H. Fincke (17) aus dem Gehalte an Milchzucker und nach E. Baier und P. Neumann (15) aus der Bestimmung des Kaseingehaltes.

Die folgende Arbeit befaßt sich gleichfalls mit der Bestimmung des Kaseingehaltes. Nach den Angaben von E. Baier und P. Neumann (15) ist es möglich, durch eine 1- bezw. 0,25%-ige Natriumoxalatlösung allein das Kasein neben den weiteren in der Kakaomasse der Schokolade enthaltenen Eiweißstoffen in Lösung zu bringen. Hierzu ist jedoch eine vorangehende 16stündige Extraktion der Fette mit Aether im Soxhlet notwendig. Das gelöste Kasein wird alsdann mit einer 5%igen Uranacetatlösung gefällt, im Niederschlag der Stickstoffgehalt nach Kjeldahl bestimmt und im weiteren dann der Milchgehalt berechnet. Ich versuchte, das Baier'sche Verfahren in der Weise zu vereinfachen, daß ich in der Kasein-Natriumoxalatlösung den Stickstoffgehalt mit Hilfe eines Leitfähigkeitsabfalls bestimmte.

Herr Dr. H. Fincke von der Stollwerk A. G., Köln hatte mir mehrere Proben milchfreier und milchhaltiger Schokolade, vor allem aber auch die zur Fabrikation verwandten Einzelbestandteile in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt. Die Analyse der Proben zeigte folgende Zusammenstellung:

Milchschokolade:

Saccharose	n. H. Fincke	40,9%
Laktose	n. H. Fincke	11,5%, entspr. 21,6% fettfreie Vollmilch-Trock.-Masse
Kakaomasse, fettfrei		8,7%
Gesamtfett		28,7%
		99,9%

Die Gesamtstickstoffsubstanz wurde nach Kjeldahl zu 9,59% gefunden.

Milchfreie Schokolade:

Saccharose n. H. Fincke	44%		
Kakaomasse	51%	(fettfreie Masse:	23%,
		Fett:	28%)
Kakaobutter	5%		
	100%		

Gesamtstickstoffsubstanz nach Kjeldahl: 6,78%.

Weiterhin wurden die Stickstoffgehalte der Kakaomasse und der Trockenvollmilch (Ausgangsrohstoffe) bestimmt.

Gesamtstickstoffsubstanz d. Kakaomasse: 12,86%,
„ d. Trockenvollmich 24,43%.

Im folgenden versuchte ich, die Stickstoffsubstanz der untersuchten Schokoladeproben durch die Leitfähigkeitsanalyse zu ermitteln, zunächst ohne mich an den Lösungsgang nach E. Baier und P. Neumann (15) zu halten. Dabei behandelte ich je 5 g fetthaltige geraspelte Schokolade nach dem für Milchbrötchen auf Seite 37 angegebenen Oxalatverfahren. Hierbei ergab die Milchschokolade einen Leitfähigkeitsabfall von $19{,}05 \times 10^{-4}$, die milchfreie Schokolade einen Leitfähigkeitsabfall von $13{,}67 \times 10^{-4}$. Dieser zunächst überraschend hohe Leitfähigkeitsabfall für die milchfreie Schokolade war hierbei auf das Salzsäurebindungsvermögen der Stickstoffsubstanz der nach der Analyse zu 51% in der Schokolade enthaltenen Kakaomasse zurückzuführen. Ich bestimmte daher unter denselben Bedingungen den Leitfähigkeitsabfall von 2,55 g Kakaomasse allein (nach der Analyse in 5 g milchfreier Schokolade enthalten) und fand einen entsprechend hohen Leitfähigkeitsabfall von $12{,}58 \times 10^{-4}$.

Ich ging jetzt dazu über, auch die Gramm Trockenvollmilch, die den oben angewandten 5 g Milchschokolade entsprechen, der Leitfähigkeitsanalyse zu unterwerfen. Dabei ergab sich für 1,5 g Trockenvollmilch (diese sind nach der Analyse in 5 g Milchschokolade enthalten) ein Leitfähigkeitsabfall von $15{,}76 \times 10^{-4}$. 5 g Milchschokolade hatten (s. oben) einen Leitfähigkeitsabfall von $19{,}05 \times 10^{-4}$ ergeben. Die Abfallsdifferenz von $3{,}29 \times 10^{-4}$ kann auch hierbei vorwiegend nur durch die in 5 g Milchschokolade außerdem enthaltenen 0,44 g fettfreier Kakaomasse bedingt worden sein.

Somit war es auf diesem Wege nicht möglich, allein die Stickstoffsubstanz der Milch in der Milchschokolade zu bestimmen.

Ich ging deshalb im Weiteren dazu über, das Kasein nach dem Verfahren von E. Baier und P. Neumann (15) durch

Behandeln der Milchschokolade mit heißer Natriumoxalatlösung (0.25%) von der Stickstoffsubstanz der Kakaomasse zu trennen. In der so erhaltenen Kaseinlösung ermittelte ich den Stickstoffgehalt mit Hilfe der Leitfähigkeitsanalyse. Für 25 ccm der Kaseinlösung (Filtrat von 10 g Milchschokolade auf 250 ccm Natriumoxalat (0.25%)) wurde ein Leitfähigkeitsabfall von $20{,}76 \times 10^{-4}$ festgestellt. Auf der anderen Seite ergaben 25 ccm des Filtrates (10 g milchfreier Schokolade auf 250 ccm 0,25% Natriumoxalat) einen Leitfähigkeitsabfall von $14{,}35 \times 10^{-4}$.

Dieser überraschend hohe Leitfähigkeitsabfall von $14{,}35 \times 10^{-4}$ konnte im wesentlichen nur durch in Lösung gegangene Stickstoffsubstanz der Kakaomasse bedingt worden sein. Ich bestimmte demzufolge in weiteren 25 ccm des Filtrates den Stickstoffsubstanzgehalt nach Kjeldahl und konnte auf diesem Wege einen Gehalt von 5.03 g Gesamtstickstoffsubstanz, bezogen auf 100 g milchfreie Schokolade, feststellen. Nach der ursprünglichen Analyse (S. 43) betrug der Gesamtstickstoffsubstanzgehalt der Schokolade 6.78%; somit waren nach dem Verfahren von E. Baier und P. Neumann etwa 75% der in der milchfreien Schokolade enthaltenen Stickstoffsubstanz gelöst worden, ein Zeichen dafür, daß entgegen der Auffassung der Autoren nicht nur das Milcheiweiß, sondern auch ein wesentlicher Teil des Kakaoeiweißes gelöst worden war.

Ich habe anschließend auch in 25 ccm der oben aus der Milchschokolade gewonnenen Oxalatlösung den Gehalt an Stickstoffsubstanz nach Kjeldahl bestimmt, und erhielt denselben Wert, den ich nach Kjeldahl in der ursprünglichen Milchschokolade ermittelt hatte, nämlich 9.59%. Es folgt daraus, daß sowohl die Stickstoffsubstanz der Milch wie auch die der Kakaomasse restlos in die heiße Oxalatlösung übergegangen sind.

Es war nunmehr von Interesse, den Untersuchungsgang nach E. Baier und P. Neumann (15) auch weiterhin zu verfolgen. In dem Filtrat der milchfreien Schokolade, das durch Behandeln mit heißer 0.25%iger Natriumoxalatlösung erhalten worden war, wurde, dem Verfahren entsprechend, mit 5%iger Uranacetatlösung gefällt und ein erheblicher Niederschlag braun gefärbter Flocken erzielt. Die weitere Bestimmung nach Kjeldahl ergab schließlich einen Gehalt von 0.61% Stickstoffsubstanz, berechnet auf fetthaltige Schokolade. Da für die Schokolade nach Kjeldahl 6.78% Gesamtstickstoffsubstanz gefunden worden war, so ergab sich hieraus, daß von der in der milchfreien Schokolade vorwiegenden Stickstoffsubstanz durch die Uranacetatfällung

etwa 9% erfaßt worden waren. Bezogen auf die durch Oxalat extrahierte Stickstoffsubstanz beträgt der Prozentsatz 12%.

Im folgenden habe ich auch in einem aliquoten Teil den Kaseingehalt der Milchschokolade nach E. Baier und P. Neumann bestimmt und einen Stickstoffsubstanzgehalt von 7,3 g, bezogen auf 100 g milchhaltige Schokolade gefunden. Da in der Milchschokolade nach der ursprünglichen Analyse 8,7 g/% fettfreie Kakaomasse enthalten sind und nach meinen Untersuchungen an der milchfreien Schokolade die darin zu 23% vorliegende fettfreie Kakaomasse einen Gehalt von 6,78% Gesamtstickstoffsubstanz (s. Analyse S. 43) besitzt, so enthält die Kakaomasse der Milchschokolade einen Stickstoffsubstanzgehalt von 2,56%. Dieses trifft nur unter der Voraussetzung zu, daß für beide Schokoladen dieselbe Rohkakaomasse verwandt worden ist. Die Milchschokolade, die einen Gesamtstickstoffsubstanzgehalt von 9,59% aufweist (vergl. S. 43), müßte somit nach dem Verfahren von E. Baier und P. Neumann einen Milcheiweißgehalt von 9,59% minus 2,56% gleich 7,03% ergeben, vorausgesetzt, daß hierbei nur das Kasein erfaßt wird. Wie schon erwähnt, betrug der tatsächlich gefundene Gehalt an Kaseinstickstoffsubstanz 7,3%. Somit waren 0,27% des in der Schokolade zu 2,56% enthaltenen Kakaoeiweißes mit erfaßt worden. Das ist etwa der 10. Teil. Mit anderen Worten: Das nach E. Baier und P. Neumann (15) gefundene Kasein schließt noch nennenswerte Mengen der Stickstoffsubstanz des Kakaos ein.

Ich habe nun auch die Rohkakaomasse dem Verfahren nach E. Baier und P. Neumann unterworfen und bin zu demselben Ergebnis gelangt. Von 12,86% Gesamtstickstoffsubstanz der Kakaomasse wurden dabei 1,1% als Kaseinstickstoffsubstanz erfaßt, das sind etwa 9%.

Schließlich habe ich noch die Trockenvollmilch der Analyse nach E. Baier und P. Neumann unterzogen und konnte dabei feststellen, daß von 24,46% Kasein 24,43% wiedergefunden wurden.

Bevor ich eine Zusammenfassung dieser Befunde bringe, bleibt noch zu erwähnen, daß auch Versuche einer Bestimmung des Kaseingehaltes der Milchschokolade mit Hilfe eines Leitfähigkeitsabfalls in alkoholisch-salzsaurem Medium zu keinem Erfolg geführt haben.

Teilergebnisse.

1. Es wurde versucht, mit Hilfe eines Leitfähigkeitsabfalls den Milchgehalt in Milchschokolade zu bestimmen. Ausgehend von den Angaben von E. Baier und P. Neumann (15), nach welchen eine Trennung des Kaseins der Milchschokolade von der Stickstoffsubstanz der Kakaomasse durch heiße 0,25%ige Natriumoxalatlösung möglich ist, wurde versucht, in der Kasein-Oxalatlösung den Stickstoffsubstanzgehalt durch die Leitfähigkeitsanalyse zu ermitteln und somit den weiteren verhältnismäßig langen und umständlichen Untersuchungsgang der genannten Autoren zu vereinfachen. Die Methode konnte deswegen zu keinem Erfolge führen, weil entgegen ihren Angaben nach meiner Feststellung noch etwa 75% der in der Kakaomasse enthaltenen Stickstoffsubstanz durch 0,25%ige Natriumoxalatlösung mit erfaßt wurden.

2. Weiterhin wurde festgestellt, daß durch die Kaseinbestimmung in Milchschokolade nach E. Baier und P. Neumann (15) außer dem Milcheiweiß noch etwa 9—10% des Kakaoeiweißes in dem Endwert mit erfaßt werden und somit die Milchgehaltsbestimmung auf diesem Wege zu hohe Werte ergibt.

3. Eine Bestimmung des Milchgehaltes in Milchschokolade mit Hilfe der Leitfähigkeitsanalyse in alkoholisch-salzsaurem Medium war nicht möglich.

D. Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. In der vorliegenden Arbeit wurden quantitative Methoden zur Bestimmung des Eigehaltes in Nudeln sowie der Milch in Milchbrötchen ausgearbeitet. Sie bedienen sich des von R. Strohecker in die Lebensmittelchemie eingeführten Leitfähigkeitsabfalls.

2. Der Vorteil der Bestimmung des Eigehaltes in Eierteigwaren gegenüber den bisherigen Methoden besteht darin, daß sie in wesentlich kürzerer Zeit ausführbar, ferner auch anwendbar ist bei Nudeln, die einen Lecithinzusatz erfahren haben.

3. Ein Lecithinzusatz kann in dem Untersuchungsgang der stufenphotometrischen Eigehaltsbestimmung nach H. Riffart und H. Keller (7) daran erkannt werden, daß der Aetherextrakt tief braun gefärbt ist, sich verhältnismäßig schwer, meist nur unter starker Erwärmung in Essigäther löst und der sich absetzende Niederschlag im Gegensatz zu normaler Eiware auffallend groß ist.

4. Bei der Untersuchung der Milchbrötchen mit Hilfe eines Leitfähigkeitsabfalls wurde zur Kontrolle der Kalkgehalt bestimmt und zur Berechnung des Milchgehaltes herangezogen. Hierbei zeigte sich, daß die von Söldner (14) angegebenen Kalkgehalte der Kuhmilch den tatsächlichen Verhältnissen näherkommen, als die von J. Großfeld (13) angenommene Zahl (1,60 g CaO auf 1 l Milch). Nach Söldner beträgt der Kalkgehalt nur 1,48 g CaO auf 1 l Milch.

5. Versuche, den Milchgehalt der Milchschokolade mit Hilfe eines Leitfähigkeitsabfalls zu erfassen, lieferten keine brauchbaren Ergebnisse.

6. Entgegen den Angaben von E. Baier und P. Neumann (15) stellte ich fest, daß von Natriumoxalatlösung (0,25%) etwa 75% des Kakaoeiweißes mitgelöst wird, von denen bei der anschließenden Uranacetatfällung noch etwa 12% gefällt und damit als „Kasein" mit erfaßt werden. Die Methode von E. Baier und P. Neumann (15) wird demnach in Milchschokolade zu hohe Werte für den Milchgehalt ergeben.

Literaturverzeichnis.

(1) R. Strohecker: Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel 1925, **49**, 342.

(2) R. Strohecker: Zeitschrift für Analytische Chemie 1928, **74**, H. 1 u. 2.

(3) R. Strohecker: Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel 1931, **61**, 69.

(4) J. Tillmans u. P. Hirsch: Biochemische Zeitschrift 1928, **193**, 216.

(5) J. Tillmans, H. Riffart u. A. Kühn: Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel 1930, **60**, 361.

(6) A. Juckenack: Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel 1899, **2**, 912.

(7) H. Riffart u. H. Keller: Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel 1934, **68**, 113.

(8) Yusada: Journal of biol. Chemistry 1931, **92**, 303.

(9) A. Juckenack u. R. Pasternack: Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel 1904, **8**, 94.

(10) A. Schmid: Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel 1913, **25**, 72.

(11) H. Kreis: Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel 1918, **35**, 454.

(12) N. P. Kosmin: Z. ges. Mühlenwesen 1930, **7**, H. 2 u. 3.

(13) J. Großfeld: Anleitung zur Untersuchung der Lebensmittel 1927, S. 223.

(14) Söldner: vergl. Handbuch der Lebensmittelchemie v. Bömer, Juckenack und Tillmans Bd. 3, S. 63.

(15) E. Baier u. P. Neumann: Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel 1909, **18**, 13.

(16) J. Großfeld: Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel 1922, **44**, 240.

(17) H. Fincke: Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel 1925, **50**, 351.

Lebenslauf.

Am 22. August 1910 wurde ich, Max Daudert, in Hindenburg in Ostpreußen als Sohn des Erbhofbauern Hermann Daudert geboren. Nach Erlangung des Reifezeugnisses der Hindenburg-Oberrealschule zu Königsberg/Pr. am 27. Februar 1929 wandte ich mich zunächst dem Apothekerberuf zu. Meine pharmazeutische Ausbildung beendete ich nach 4semestrigem Studium in Marburg/Lahn am 26. Oktober 1934 mit dem Pharmazeutischen Staatsexamen. Vom Sommersemester 1935 ab widmete ich mich dem Studium der Lebensmittelchemie an der Universität Frankfurt am Main. Die vorliegende Dissertation fertigte ich in der Zeit von Ende Mai 1935 bis Ende Oktober 1936 unter Leitung von Herrn Dr. phil. nat. habil. R. Strohecker an. Ab Januar 1937 bin ich als Praktikant der Nahrungsmittelchemie an dem hiesigen Untersuchungsamt tätig, um nach Ablauf eines Jahres mein nahrungsmittelchemisches Studium mit der Hauptprüfung für Nahrungsmittelchemie abzuschließen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Universitäts-Institut für Nahrungsmittelchemie, Frankfurt a. M., auf Anregung des derzeitigen Leiters,

Herrn Dr. phil. nat. habil. R. Strohecker,

unternommen und durchgeführt. An dieser Stelle sei es mir gestattet, Herrn Dr. R. Strohecker, meinem hochverehrten Lehrer, sowie Herrn Dr. R. Vaubel für die jederzeit bereitwilligst erteilten wertvollen Ratschläge und das rege Interesse, das sie meiner Arbeit entgegenbrachten, meinen herzlichen Dank zu sagen.

Zu Dank verpflichtet bin ich ferner Herrn Dr. H. Fincke von der Stollwerk-A.G., Köln, sowie der Hansa-Mühle, Hamburg, die mir für meine Untersuchungen erforderliches Material in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt haben.